

SÉRIE A - N° 1719

N° D'ORDRE

2585

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mademoiselle M.-L. DELYON

Licenciée ès-Sciences Physiques

Diplômée d'Etudes Supérieures

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SULFATES BASIQUES
DE MAGNÉSIUM.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Mai 1937 devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. PASCAL... . . . *Président.*

DARMOIS. }
HACKSPILL... } *Examineurs.*

PARIS

LES PRESSES MODERNES

96, GALERIE BEAUJOLAIS — PALAIS-ROYAL

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	H. LEBESGUE.	PÉCHARD.	MARCHIS.
		A. FERNBACH.	FREUNDLER.	VESSIOT.
		Émile PICARD.	AUGER.	PORTIER.
		Rémy PERRIER.	BLAISE.	MOLLIARD.
		Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	LAPICQUE.
		GUILLET.	LESPIEAU.	

PROFESSEURS

G. BERTRAND....	T	Chimie biologique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
M. CAULLERY....	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
Émile BOREL....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
Jean PERRIN....	T	Chimie physique.	M. FRÉCHET....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
H. ABRAHAM....	T	Physique.	E. ESCLANGON...	T Astronomie.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles FABRY...	T	Enseignement de Physique.	PAUTHENIER....	Physique (P. C. B.).
Charles PÉREZ....	T	Zoologie.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
Léon BERTRAND..	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD....		Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	T	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T	Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSCQ.....	T	Biologie maritime.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C ^e MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY..	T	Petrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH...	T	Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....		Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARVOIS.....		Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE....	T	Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches. Physiques.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....		Optique appliquée.	LANGUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND	T	Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER....		Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
L. JOLEAUD.....		Paléontologie.	MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
ROBERT-LÉVY....	T	Physiologie comparée	F. PERRIN.....	Théories physiques.
			VAVON.....	Chimie organique.
			G. DARMOIS....	Calcul des Probabilités et Physique. Mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES SULFATES BASIQUES DE MAGNÉSIUM

SÉRIE A - N° 1719

N° D'ORDRE

2585

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Mademoiselle M.-L. DELYON

Licenciée ès-Sciences Physiques

Diplômée d'Etudes Supérieures

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SULFATES BASIQUES
DE MAGNÉSIUM.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Mai 1937 devant la Commission d'Examen

JURY :

MM PASCAL *Président.*

DARMOIS. }
HACKSPILL .. } *Examineurs.*

PARIS

LES PRESSES MODERNES

96, GALERIE BEAUJOLAIS — PALAIS-ROYAL

1937



A MES PARENTS

Très affectueusement.

A Monsieur OLMER,

*Professeur de Chimie Générale
à la Faculté libre des Sciences de Paris.*

Témoignage de vive gratitude.

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DES SULFATES BASIQUES DE MAGNESIUM

INTRODUCTION

I — Historique

Depuis longtemps, déjà, on utilise industriellement des ciments magnésiens, dits « ciments de Sorèl », obtenus en gâchant de la magnésie calcinée avec une solution de chlorure de magnésium. On obtient ainsi des ciments durs et faciles à polir. Au moyen de différentes matières de remplissage, on arrive à leur donner des aspects très divers, aussi leur utilisation devient-elle de plus en plus grande.

C'est en effet Sorèl (1) qui, le premier, en 1867, a obtenu ces ciments. Depuis cette découverte, de nombreux auteurs ont cherché si c'était un composé défini qui provoquait la prise du ciment de Sorèl et, dans ce cas, à l'isoler.

Peu de temps après, en 1870, Bender (2 et 3) isola deux chlorures basiques auxquels il attribua les formules :



Krause (4) obtint dès 1872 un corps beaucoup moins riche en magnésie qui aurait eu pour composition :



Cette formule est très voisine de celle que donna André (5 et 6) en 1882. Son oxychlorure, légèrement plus hydraté, s'écrivait : $\text{Cl}^2\text{Mg}, \text{MgO}, 16 \text{ H}^2\text{O}$.

L'étude des chlorures basiques semble avoir été interrompue pendant quelques années, pour reprendre en 1909 avec les travaux de Robinson et Waggamann (7 et 8) qui, les premiers, ont trouvé à ce corps la composition que les plus récents mémoires de Bury et Davies (9) et de Chasse-

vent (10 et 11) confirment parfaitement ; Robinson et Waggamann obtenaient le corps Cl^2Mg , 3 MgO , 10 H^2O , auquel ils attribuaient la formule développée Cl-Mg-O-Mg-OH .

En 1926, Feitkneicht (12) publiait un travail qui semblait indiquer qu'il n'existait pas un composé défini entre le chlorure de magnésium et la magnésie, mais plutôt toute une gamme de corps dont la composition dépendait des conditions de leur formation.

En 1932, Lukens (15) trouve un oxychlorure de formule Cl^2Mg , 5 MgO , x H^2O , qui se formerait très rapidement dans ces solutions pour se transformer ensuite lentement en un autre oxychlorure contenant seulement 3 MgO .

Enfin, les plus récents travaux de Chassevent (10 et 11) attribuent définitivement à ce corps la formule :



Bien que le chlorure ait été le sel basique de magnésium le plus étudié, on a signalé également (16) un nitrate basique décomposé par l'eau : $(\text{NO}^3)^2\text{Mg}$, 2 MgO , 5 H^2O .

Tassilly (17 et 18) prépare un oxybromure ayant pour composition Br^2Mg , 3 MgO , 12 H^2O , formule tout à fait comparable à la formule de l'oxychlorure de Chassevent.

Enfin, les carbonates basiques obtenus, soit par voie humide, soit par voie sèche, sont très nombreux (19 et 20).

Au moment où ce travail a été commencé, nous n'avions pas trouvé de communications faites sur les sulfates basiques de magnésium**.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie générale de la Faculté libre des Sciences de Paris, sous la direction de M. le Professeur Olmer. Que M. Olmer veuille bien trouver ici l'expression de ma très vive gratitude pour l'inlassable bienveillance qu'il m'a toujours témoignée, et

** Depuis cette époque, les mémoires publiés tout récemment par Mme Walter-Lévy (20 et 21) ont établi quelques recoupements avec les résultats obtenus au cours de ce travail, et qui étaient antérieurs à ces publications quoique non encore publiés.

toutes les directives qu'il m'a données avec sa haute compétence.

Mlle Quinet, Assistante à la chaire de Chimie générale, m'a souvent aidée de ses bons conseils. Je l'en remercie vivement.

M. l'Abbé Gaudefroy, Professeur de Minéralogie à la Faculté libre des Sciences, m'a prêté son concours pour étudier la cristallographie de certains produits. Je lui en suis tout à fait reconnaissante.

Je tiens à signaler que toutes les mesures industrielles ont été effectuées sur les appareils du Bureau Veritas. J'adresse tous mes remerciements aux Ingénieurs des Laboratoires qui ont bien voulu les mettre à ma disposition.

Je suis reconnaissante au Comité des Industries Chimiques de France de l'aide qu'il m'a apportée et qui m'a permis de mener à bonne fin ce travail.

Enfin, je prie M. le Professeur Pascal qui a bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury, ainsi que Messieurs Hackspill et Darmois qui ont accepté d'être examinateurs, de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

II — Plan de ce travail

CHAPITRE PREMIER. — *Réactions entre la magnésie anhydre et les solutions de sulfate de magnésium.*

Dans un premier paragraphe de ce chapitre, nous étudions la solubilité de l'oxyde de magnésium dans les solutions de sulfate de magnésium. En effet, pour préparer des chlorures basiques de magnésium, les auteurs cités introduisent un excès de magnésie dans les solutions de chlorure de magnésium, puis filtrent un bout d'un certain temps. En laissant reposer la liqueur claire, ils obtiennent un précipité qu'ils analysent ensuite. Il nous semble évident que la magnésie commence par se dissoudre pour former une solution d'où précipite ensuite le composé basique. Pour la préparation de nos oxysulfates, il nous a donc semblé indis-

pensable de faire une étude préliminaire qui nous indiquerait à l'avance le moment où il faudrait filtrer et la quantité de magnésie à introduire. Cette étude méthodique s'est révélée utile, car le temps cherché était différent dans chaque cas : il était fonction de l'histoire thermique de la magnésie, de la concentration de la solution de sulfate, de la température de l'expérience, etc.

Le second paragraphe étudie la précipitation de l'oxysulfate de magnésium, préparé en mettant en présence de la magnésie et du sulfate de magnésium. On a signalé un si grand nombre de chlorures basiques hydratés que nous avons étudié systématiquement la composition du précipité qui se formait dans les différentes solutions de sulfate de magnésium et l'influence sur cette précipitation du temps de contact des corps réagissants, de la température de la réaction, de la concentration de la solution de sulfate, etc.

CHAPITRE II. — *Réactions entre la magnésie hydratée et les solutions de sulfate de magnésium.*

Ce chapitre est divisé comme le précédent : le premier paragraphe étudie la dissolution de l'hydroxyde de magnésium dans les solutions de sulfate de magnésium de différentes concentrations.

L'essai de préparation d'un oxysulfate à partir de la magnésie hydratée fait l'objet du second paragraphe.

Le troisième paragraphe est un cas particulier du second. Au lieu d'introduire directement de l'hydroxyde de magnésium dans les solutions de sulfate de magnésium, on prépare l'oxysulfate en mettant de la soude dans ces mêmes solutions. Cette méthode permet l'obtention d'oxysulfates dont on étudie la composition.

CHAPITRE III. — *Réactions entre le magnésium et les solutions de sulfate de magnésium.*

L'attaque et la dissolution du magnésium métallique en fine limaille dans les solutions de sulfate font l'objet du premier paragraphe.

Dans le second, on étudie comme dans les chapitres précédents la composition du corps qui précipite dans les solutions de différentes concentrations.

CHAPITRE IV. — *Propriétés du sulfate basique de magnésium obtenu.*

Toutes les expériences précédentes nous ayant indiqué l'existence d'un même sulfate basique de magnésium, ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés chimiques de ce corps : action de la chaleur, du vide sec, de l'eau, de l'anhydride carbonique, des différents acides, des solutions de chlorure de magnésium et surtout des solutions de sulfate de magnésium de concentrations différentes de celles dans lesquelles ce corps basique a pris naissance.

CHAPITRE V. — *Réactions entre le carbonate de magnésium et les solutions de sulfate de magnésium.*

Le carbonate de magnésium se comporte vis-à-vis du sulfate de magnésium d'une façon tout à fait analogue à celle de l'hydroxyde de magnésium : aussi était-il naturel de l'étudier de la même façon. Le premier paragraphe a pour sujet l'étude de la dissolution du carbonate de magnésium et l'essai de préparation d'un sulfatocarbonate basique de magnésium.

Le second paragraphe étudie la solubilité du carbonate de sodium dans les solutions de sulfate de magnésium et le corps qui se forme à froid dans ces solutions.

Enfin, les propriétés chimiques de ce corps font l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre.

CHAPITRE VI. — *Etude industrielle des ciments au sulfate de magnésium.*

Ce chapitre est l'application industrielle à la fabrication des ciments magnésiens des résultats qui ont été obtenus au cours du travail précédent.

Ce chapitre contient les paragraphes suivants :

1° Mode opératoire.

- 2° Préparation des ciments et étude du temps de prise.
- 3° Etude du retrait, ou de l'expansion, qui, à notre avis, conditionne toutes les autres qualités mécaniques.
- 4° Etude de la dureté Brinell.
- 5° Etude de la résistance à la traction.
- 6° Etude de l'adhérence au ciment Portland.
- 7° Attaque de ces ciments par différents réactifs.
- 8° Comparaison de ces propriétés avec celles des ciments industriels au chlorure de magnésium.

CONCLUSION.

Cette dernière partie donne une vue d'ensemble des résultats acquis au cours de ce travail.

III — Méthodes d'Analyse

Les corps qu'il nous a fallu le plus souvent analyser ont été le magnésium, la magnésie, l'acide sulfurique et l'anhydride carbonique.

A) ANALYSE DU MAGNÉSIUM ET DE LA MAGNÉSIE.

Suivant nos expériences, deux cas pouvaient se présenter : ou bien nous avions besoin de connaître la quantité ont été : le magnésium, la magnésie, l'acide sulfurique et nous devons employer une méthode gravimétrique, ou bien nous voulions savoir quelle était la quantité de magnésie libre dissoute dans une solution et un simple titrage volumétrique nous renseignait rapidement.

Dans le cas de l'analyse gravimétrique, nous avons fait une étude comparative de deux méthodes d'analyse du magnésium, l'une par l'oxyquinoléine, l'autre par le pyrophosphate

1° MÉTHODES D'ANALYSE DU MAGNÉSIUM PAR L'OXYQUINOLÉINE.

Suivant les auteurs (22 et 23), différentes méthodes sont préconisées pour la précipitation de l'oxyquinoléate de magnésium. On peut se placer, soit en présence de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, soit en présence de soude

et d'acide tartrique. Une fois le précipité obtenu, on peut, soit le filtrer sur filtre taré, le sécher à moins de 100° et peser l'oxyquinoléate à deux molécules d'eau, soit le faire sécher à 130°-140° et peser le corps anhydre, soit le calciner et peser l'oxyde de magnésium.

Voici les résultats que nous avons obtenus par ces différentes méthodes.

a) *Précipitation en présence de soude et d'acide tartrique.*

Un poids de corps à analyser, contenant de 30 à 40 mg. de magnésium, était mis dans un bécher et dissous dans un peu d'acide chlorhydrique dilué. La solution était additionnée de 50 cc. d'une solution d'acide tartrique à 10 % et de soude jusqu'à ce que le mélange devienne légèrement basique. Enfin, le magnésium était précipité au moyen d'une solution d'oxyquinoléine dans l'alcool à 95° ne contenant pas plus de 2 % de réactif. En effet, si la solution du réactif était plus concentrée, elle laissait précipiter l'oxyquinoléine par simple addition d'eau, même en l'absence de magnésium. On laissait reposer le précipité au moins deux heures.

Le précipité était filtré à la trompe sur filtre en verre fritté taré, mis à l'étuve à 90° jusqu'à poids constant et pesé. La méthode est excellente : le coefficient d'analyse étant tout petit, 0,116, la précision est de l'ordre de 0,1 %. C'est ce procédé qui a fourni les meilleurs résultats et qui a été employé chaque fois qu'il y avait à faire un petit nombre d'analyses bien précises.

Le précipité, filtré comme précédemment, pouvait également être porté à l'étuve à 130° et, à cette température, on devait obtenir l'oxyquinoléate anhydre. En réalité, les résultats n'ont pas été bons : des erreurs qui atteignaient 3 à 4 % étaient dues au fait que, si on ne laissait pas assez longtemps le précipité à l'étuve, la déshydratation n'était pas totale, et si on le laissait trop longtemps, il y avait un début de décomposition. Ce procédé a été rejeté.

Dans le troisième cas, le précipité était filtré sur filtre sans cendres, lavé à l'eau froide et séché à 110°. Puis on mettait de côté la majeure partie du précipité, on calcinait le filtre dans un creuset de porcelaine et on ajoutait le précipité aux cendres du filtre. On calcinait le tout jusqu'à ce que le précipité soit bien blanc et on pesait l'oxyde de magnésium obtenu. Les résultats obtenus n'étaient pas mauvais mais le coefficient d'analyse étant 1 au lieu de 0,116, il est évident que la précision se trouve diminuée : elle devient de l'ordre de 0,7 à 0,8 %.

b) Précipitation en présence de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque.

Le corps à analyser, de même poids qu'en a), était placé dans un bêcher et additionné d'acide chlorhydrique dilué. On ajoutait 50 cc. de chlorure d'ammonium à 10 % et de l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution devienne légèrement basique. On la précipitait au moyen d'une solution à 2 % d'oxyquinoléine dans l'alcool à 95°. D'une manière générale, les résultats obtenus par cette méthode se sont montrés inférieurs à ceux obtenus par la méthode précédente.

Lorsque le précipité était filtré sur verre fritté, séché au-dessous de 100° et pesé, la précision de la méthode est encore très bonne : 0,2 % environ. Cependant, en présence de soude et d'acide tartrique, l'erreur ne dépassait pas 0,1 %.

Lorsqu'on sèche le précipité entre 130° et 140°, l'erreur est du même ordre de grandeur que lorsqu'on opère en présence de soude et d'acide tartrique, ce qui n'est pas étonnant puisque l'erreur due à une décomposition partielle est très grande par rapport à l'erreur possible sur la précipitation de l'oxyquinoléate.

Enfin, lorsqu'on calcine le précipité en magnésie, on doit faire les mêmes réserves que dans le cas précédent et on ne peut pas compter sur une précision supérieure à 1,2 %.

En résumé, il est préférable de précipiter l'oxyquinoléate de magnésium en présence de soude et d'acide tartrique plutôt qu'en présence de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque.

Dans une méthode comme dans l'autre, il vaut mieux filtrer le précipité sur filtre taré et le sécher à moins de 100°. Il est moins bon de le calciner en oxyde de magnésium, bien que la précision soit encore suffisante. Enfin, il n'est pas bon de faire sécher le filtre à 130°-140° pour essayer d'obtenir le composé anhydre.

Certains auteurs mesurent par titrimétrie le poids d'oxyquinoléate obtenu. Pour cela, ils dissolvent le précipité dans de l'acide chlorhydrique dilué au quart. Ils ajoutent du bromure de potassium, un excès bien connu d'une solution titrée de bromate de potassium et de l'iodure de potassium. Le brome mis en liberté par l'acide chlorhydrique du mélange bromure-bromate libère de l'iode, qui est titré par une solution de thiosulfate. Cette méthode est utilisée en microchimie car on peut employer des solutions titrées aussi diluées que l'on veut pour augmenter la précision. Dans notre cas particulier où nous pouvions analyser des poids de corps aussi forts qu'il était utile pour la précision de nos pesées, il nous a semblé plus simple de peser directement l'oxyquinoléate obtenu que de lui faire subir toutes les opérations précédentes.

En pratique, nous avons employé l'excellente méthode décrite en a) lorsque nous avions à faire un petit nombre d'analyses très précises. Mais elle est longue lorsqu'on doit effectuer de nombreuses expériences simultanées. En effet, le précipité étant filtré à la trompe sur creuset en verre fritté, on ne pouvait faire plus de deux ou trois filtrations à la fois et le lavage et le séchage de ces creusets est long et difficile. Néanmoins, cette méthode a été utilisée chaque fois qu'on avait peu de produit à étudier ; elle est extrêmement commode dans ce cas à cause du grand poids de précipité que fournit un tout petit poids de magnésium.

Lorsque nous avons toute une série d'analyses à faire, ce qui était le cas le plus fréquent, nous avons employé la méthode au pyrophosphate.

2° MÉTHODES D'ANALYSE DU MAGNÉSIUM SOUS FORME DE PYROPHOSPHATE.

Suivant les auteurs (24, 25, 26), on peut précipiter le pyrophosphate de magnésium soit à chaud, soit à froid.

a) *Précipitation à chaud.*

On prend un poids de sel à analyser qui contienne environ 50 mg de magnésium. On y ajoute 50 cc. d'eau distillée, quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, 50 cc. de chlorure d'ammonium à 10 % et 15 cc. de phosphate disodique à 10 %. On porte à l'ébullition et l'on ajoute avec précaution de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité se forme. Puis on laisse refroidir environ deux heures ; on filtre sur filtre sans cendres, on lave à l'eau ammoniacale, on sèche, calcine dans un creuset de quartz et pèse. Cette méthode donne une bonne précision, 0,5 % environ ; elle a été employée chaque fois qu'on était pressé d'obtenir un résultat le jour même, mais, en général, la méthode à froid lui était préférée, car l'introduction d'ammoniaque dans une solution bouillante risque toujours de provoquer des projections.

b) *Précipitation à froid.*

On ajoute à la solution à analyser, contenant environ 50 mg. de magnésium, quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, 50 cc. de chlorure d'ammonium à 10 %, de l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution devienne basique et 15 cc. de phosphate disodique à 10 %. On laisse reposer douze heures au moins. On filtre sur filtre sans cendres : on lave à l'ammoniaque diluée, on sèche à 110°, calcine et pèse. Cette méthode est très commode et a été très employée dans ce travail. Pratiquement, on prépare tous les précipités le soir et on les filtre et pèse le lendemain matin. La précision est très bonne : 0,3 % environ.

3° ANALYSE DE LA MAGNÉSIE LIBRE PAR TITRIMÉTRIE.

Dans le cas où nous désirions connaître la quantité de magnésie libre dissoute dans une solution, un simple titrage au moyen d'acide sulfurique décimormal, en présence de phtaléine du phénol, nous donnait rapidement les résultats.

Nous nous sommes assuré, au début de ces expériences, que cette analyse volumétrique donnait bien des résultats comparables à ceux donnés par les analyses au pyrophosphate, et la comparaison s'est montrée satisfaisante. Il arrivait parfois au cours du titrage que la magnésie dissoute à chaud précipitait par refroidissement ou par addition d'eau froide. Dans ce cas, l'acide était versé lentement jusqu'à ce que la phtaléine soit décolorée d'une façon persistante, dix minutes au moins, et en employant cette précaution, les résultats étaient tout à fait comparables entre eux.

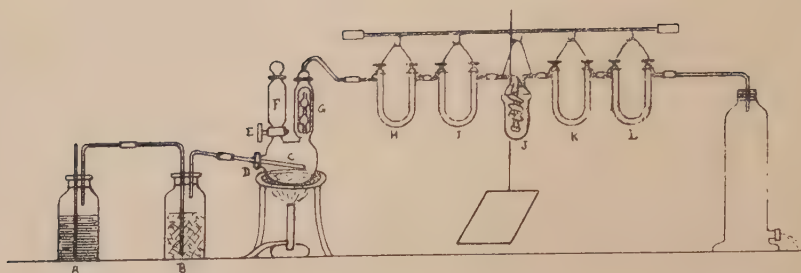
B) ANALYSE DE L'ION SULFURIQUE.

L'ion sulfurique a toujours été dosé gravimétriquement par pesée du sulfate de baryum.

Dans la solution bouillante du sel à analyser, additionnée de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, on verse 20 cc. d'une solution bouillante de chlorure de baryum à 10 %. On laisse déposer et on filtre sur filtre très serré car le précipité passe parfois au travers du filtre. On lave à l'eau bouillante. On sèche à 110°. On calcine au creuset de quartz et on pèse le sulfate de baryum. Les résultats sont très bons, la précision atteignant facilement 0,3 %.

C) ANALYSE DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE.

L'anhydride carbonique était dosé gravimétriquement au moyen de l'appareil représenté figure 1.



Nous avons employé le petit appareil C qui est fréquemment employé pour ce dosage. Il est composé d'un ballon C dans lequel se fait la réaction, d'un entonnoir à robinet F qui permet l'introduction d'acide et d'un flacon laveur G, contenant de l'acide sulfurique concentré. On pèse l'appareil tout rempli : on ouvre le robinet E, l'acide tombe sur le carbonate, le décompose et le gaz se dégage après avoir barboté dans G qui retient la vapeur d'eau. On fait bouillir, refroidir, on pèse à nouveau l'appareil. La différence de poids donne directement le poids d'anhydride dégagé.

Mais cette méthode comportait de nombreuses causes d'erreurs. Si l'on fait bouillir un peu trop longtemps le ballon C, toute la vapeur d'eau n'est pas retenue par l'acide sulfurique G et une partie se dégage avec l'anhydride carbonique. Si l'on ne fait pas bouillir assez longtemps, une partie de l'anhydride carbonique peut rester enfermée dans le ballon. De plus, pendant le refroidissement de l'appareil, de la vapeur d'eau atmosphérique se condense sur le ballon.

Nous avons légèrement modifié cette méthode en employant l'appareil représenté figure 1.

Les deux flacons A et B, remplis respectivement de lessive de potasse à 50 % et de ponce potassée, sont destinés à faire passer dans l'appareil au cours du refroidissement un courant d'air rigoureusement privé d'anhydride carbonique. Après réaction dans l'appareil C qui vient d'être décrit, les gaz se dégageaient au travers d'une série de tubes

en U : les tubes H et I, remplis de ponce sulfurique, retenant la vapeur d'eau qui aurait traversé l'acide sulfurique G. Le tube I ne devait pas changer de poids au cours de l'expérience. Le flacon laveur à double barbotage J était rempli de potasse à 20 % et absorbait la majeure partie de l'anhydride carbonique. Le tube K devait arrêter le reste de l'anhydride carbonique au moyen des pastilles de potasse contenues dans sa première branche. La seconde branche contenait du chlorure de calcium qui absorbait l'eau dégagée dans la réaction :



et l'eau dégagée du tube à dissolution de potasse.

Enfin un tube témoin L, identique au tube K, ne devait pas changer de poids au cours de l'analyse.

Le tube L communiquait avec un flacon rempli d'eau, qui avait à sa partie inférieure une tubulure munie d'un tube assez fin. L'eau s'échappant goutte à goutte par ce tube provoquait une aspiration qui dirigeait le courant d'air à travers l'appareil.

Au début de l'opération, on pesait les deux tubes J et K. La tubulure D était bouchée. La petite chambre F était à moitié remplie d'acide perchlorique, le robinet E étant fermé. L'acide perchlorique est, d'après certains auteurs, l'acide qui retient le moins l'anhydride carbonique. Une simple ébullition suffit à le faire dégager complètement. Le ballon C contenait un poids connu du corps, poids tel qu'il se dégage environ 150 à 200 mg. d'anhydride carbonique. On ouvrait alors avec précaution le robinet E. L'acide arrivant au contact du carbonate, l'anhydride se dégage immédiatement et traverse tous les tubes G, H, I, J, K, L. On chauffe doucement jusqu'à ébullition, puis on éteint le gaz. A ce moment, on ôte très rapidement le bouchon D et on le remplace par un petit bouchon de caoutchouc muni d'un tube qui laisse rentrer un courant d'air tout le temps du refroidissement du ballon, soit une heure environ. L'ana-

lyse terminée, on pèse les deux tubes J et K et on a directement par différence avec la première pesée le poids d'anhydride carbonique contenu dans le corps.

La précision de la méthode est supérieure à 1 %.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

1

ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DE LA MAGNÉSIE DANS LES SOLUTIONS DE SULFATE DE MAGNÉSIUM

A) Produits employés et mode opératoire.

Nous avons préparé au laboratoire à partir des produits purs du commerce les cinq magnésies calcinées suivantes en chauffant au four électrique réglé à 10° près :

Magnésie calcinée du carbonate à 500°,

Magnésie calcinée du carbonate à 800°,

Magnésie calcinée du carbonate à 1100°,

Magnésie calcinée du nitrate à 800°,

Magnésie calcinée de l'hydroxyde à 800°.

Toutes ces magnésies étaient préparées en petite quantité, peu de temps avant l'emploi et contenaient de 99,8 à 100 % de magnésie. La meilleure analyse correspondait à la magnésie calcinée de l'hydroxyde : c'est elle qui a été choisie pour les essais de préparation d'oxysulfate.

Les grains de magnésie ont besoin d'être très réguliers et très fins, car, sans cela, le précipité d'oxysulfate apparaît avant que les gros grains de magnésie ne soient entièrement dissous : il les enrobe, empêche la fin de leur dissolution

et donne des produits contenant un excès de magnésie (*). Aussi ces magnésies étaient-elles finement tamisées entre les tamis 200 et 230. Le diamètre des grains supposés sphériques était donc compris entre 0,070 et 0,064 mm.

Cette opération devait être faite à l'abri de l'anhydride carbonique de l'air et de l'humidité. On tamisait donc dans une boîte hermétiquement close, contenant préalablement de la chaux sodée et de l'acide sulfurique concentré. Cette boîte, vitrée par devant, était munie sur les côtés de gants de caoutchouc dans lesquels on introduisait les mains pour tenir les tamis.

Le sulfate de magnésium était du sulfate « pur Pou-lenc » qui contenait 99,5 % d'heptahydrate, le reste étant de l'humidité. Il ne donnait rigoureusement aucun louche au nitrate d'argent et ne contenait pas trace de sels de calcium.

Pour étudier la dissolution de la magnésie dans les solutions de sulfate de magnésium, nous avons employé le mode opératoire suivant : la solution de sulfate était placée dans un petit ballon de Pyrex de 200 cc. Le ballon était muni d'un bouchon de caoutchouc percé d'un trou dans lequel est enfoncé un tube creux de quelques centimètres. Un tube de caoutchouc, percé d'une fente latérale, relie ce tube creux à un agitateur plein. Cette soupape permet l'équilibre de pression sans laisser rentrer l'anhydride carbonique de l'atmosphère : de plus, elle évite une évaporation trop forte.

On porte le liquide à la température de l'expérience, puis on ajoute rapidement la magnésie et on met le ballon à la température de 98°. Au bout d'un temps soigneusement mesuré au compte-secondes, on filtre vivement à la trompe et on titre 5 cc. de la solution au moyen d'acide sulfurique décimal, en présence de phtaléine du phénol.

* C'est probablement à cette cause que sont dues les très nombreuses formules de chlorure basique données auparavant.

B) *Allure générale de la dissolution.*

Dans le cas général, la dissolution de la magnésie dans les solutions de sulfate de magnésium présente trois phases distinctes : la magnésie commence par se dissoudre progressivement dans la solution. Lorsque la saturation est atteinte, la quantité de magnésie dissoute reste constante pendant un certain temps. Puis, dans une troisième phase, la solution s'appauvrit en magnésie par suite de la précipitation d'un oxysulfate, *plus riche en magnésie que la solution.*

Nous ne pouvions pas savoir a priori si cette précipitation était le seul phénomène qui se produisait pendant cette phase ou si elle était accompagnée d'une nouvelle dissolution de la magnésie. L'expérience suivante nous a renseignés.

Lorsque la dissolution maximum était atteinte, l'excès de magnésie était filtré. Nous attendions ensuite la précipitation de l'oxysulfate, qui était filtré à son tour, et nous avons essayé d'incorporer alors une nouvelle quantité de magnésie. Celle-ci s'est très bien dissoute jusqu'au même maximum que précédemment. Puis l'oxysulfate a précipité et nous avons recommencé la dissolution. Nous avons pu cinq fois de suite incorporer de la magnésie dans la même solution après avoir fait précipiter le sel basique *. Il semble bien que ces deux phénomènes que nous ne pouvions observer que séparément aient lieu simultanément dans nos expériences. La vitesse de précipitation de l'oxysulfate l'emporte cependant sur la vitesse de dissolution de la magnésie puisque la quantité de magnésie dissoute diminue même en présence d'un excès de magnésie.

* Evidemment, la solubilité de la magnésie diminue légèrement, puisque la concentration de la solution de sulfate diminue, conformément à ce que nous verrons, mais la différence ici est très faible.

C) *Influence de la préparation de la magnésie.*

a) *Influence de la température de calcination.*

Dans ces expériences :

La concentration de la solution de sulfate était constante et égale à 500 grammes d'heptahydrate au litre ;

La température de l'expérience était constante : 98° *** ;

Le poids de magnésie était toujours le même, 200 mg., ce qui correspond à un excès ;

Le volume de solution était 20 cc. dans tous les cas ;

La magnésie était toujours calcinée du même carbonate ;

Seules, variaient les températures de calcination de ce carbonate qui étaient 500° , 800° et 1100° .

Pour chaque magnésie, on étudie la solubilité en fonction du temps dans la solution de sulfate de magnésium. Les résultats sont portés sur le tableau et les courbes I.

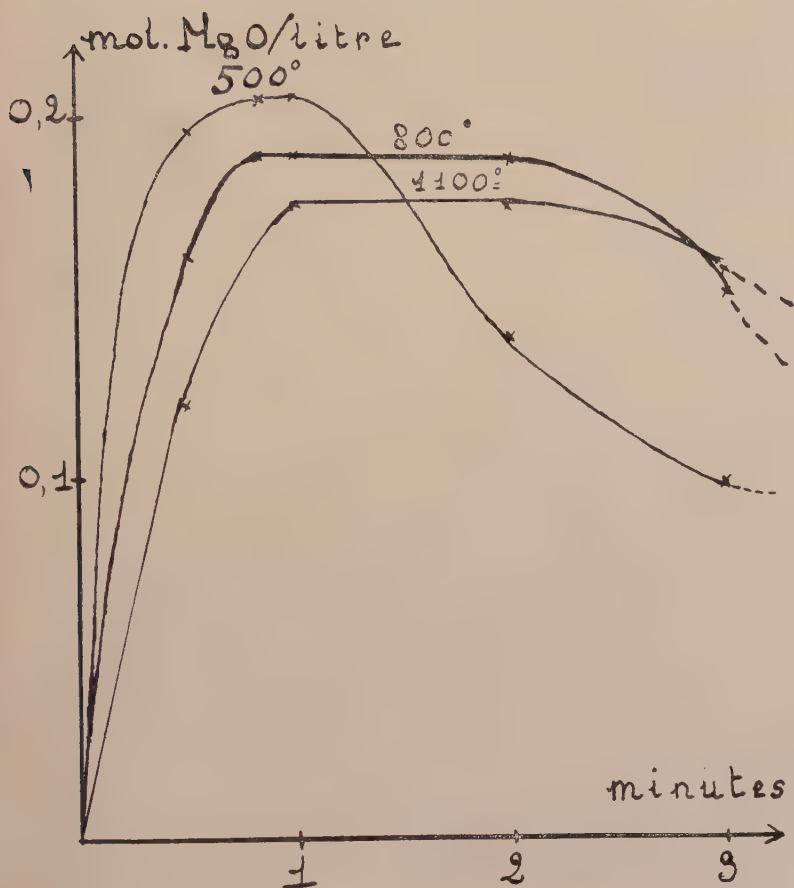
TABLEAU I

Temps de contact	Nombre de molécules de magnésie dissoutes au litre		
	500°	800°	1100°
30 secondes	0, 197	0, 162	0, 077
1 minute	0, 205	0, 190	0, 177
2 minutes	0, 139	0, 188	0, 177
3 minutes	0, 098	0, 157	0, 150

*** Dans les expériences préliminaires nous opérions à l'ébullition, ce qui provoquait une évaporation trop forte ; d'autre part, la température d'ébullition varie légèrement avec la concentration en sulfate. Les résultats étaient un peu variables d'une expérience à l'autre. En opérant au bain-marie, nous avons pu retrouver à plusieurs semaines d'intervalle des résultats tout à fait concordants.

COURBES I

*Influence de la température de calcination
de la magnésie*



On voit sur ces courbes que plus la magnésie a été calcinée à basse température, plus elle est réactive.

L'influence de la température de calcination se fait surtout sentir sur la vitesse initiale : au bout de 30 secondes on a des différences de solubilité assez considérables, tandis que les solubilités maximum sont très rapprochées. Pour la préparation des oxysulfates, on a donc intérêt à employer

des magnésies calcinées à basse température qui se dissolvent facilement et rapidement à la température du bain-marie.

Dans nos essais de préparation d'un oxysulfate, nous avons employé une magnésie calcinée à 600° à partir de l'hydroxyde : c'est une température assez basse, à laquelle nous sommes assuré que la calcination était bien totale.

b) *Influence du produit à partir duquel la magnésie a été préparée.*

La température de calcination n'est pas le seul facteur qui influe sur les propriétés de l'oxyde de magnésium : en effet, deux magnésies qui ont été calcinées à la même température de deux produits différents n'ont pas les mêmes réactions. Il nous a fallu étudier quel était le produit de départ qui nous donnait la magnésie la plus pure et la plus réactive.

Dans ces expériences :

La température de l'expérience est toujours 98° ;

La concentration de la solution de sulfate est constante et égale à 500 grammes d'heptahydrate au litre ;

Le poids de magnésie est constant et égal à 200 mg. ;

La température de calcination était toujours 800° ;

Le volume de solution de sulfate est constant et égal à 20 cc. ;

Seuls variaient les produits calcinés pour obtenir la magnésie qui étaient le carbonate, le nitrate et l'hydroxyde.

Pour chaque magnésie, on étudie la solubilité en fonction du temps dans la solution de sulfate : les résultats sont donnés sur le tableau II et les courbes II.

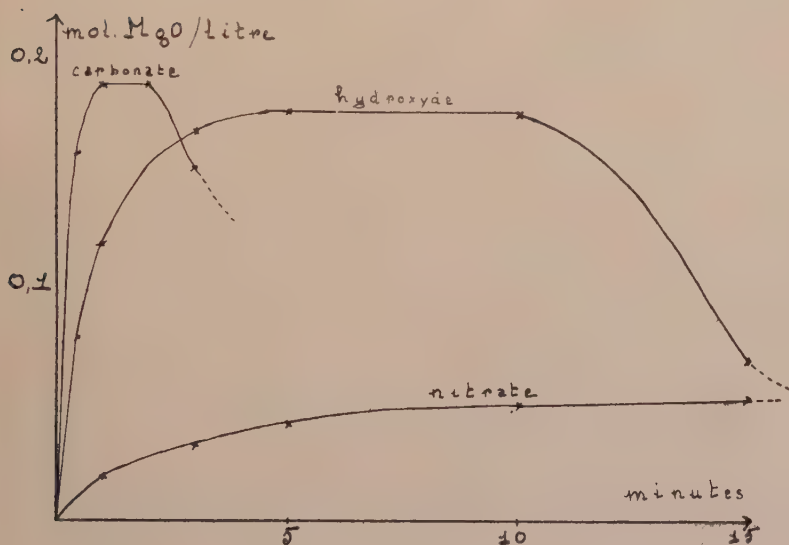
On voit immédiatement la très grande influence qu'a la préparation de la magnésie sur ces résultats.

TABLEAU II

Temps de contact	Nombre de molécules de magnésie dissoutes au litre		
	Carbonate	Hydroxyde	Nitrate
30 secondes	0,162	0,080	
1 minute	0,190	0,120	0,020
2 minutes	0,188	0,155	
3 minutes	0,157	0,168	0,032
5 minutes		0,177	0,040
10 minutes		0,177	0,049
15 minutes		0,070	0,052

COURBES II

*Influence du produit
à partir duquel la magnésie a été préparée*



La magnésie du carbonate se dissout un peu mieux que la magnésie de l'hydroxyde, qui se dissout elle-même beau-

coup mieux que la magnésie calcinée du nitrate. Une même solution de sulfate de magnésium peut dissoudre, dans les mêmes conditions, environ quatre fois plus de magnésie du carbonate que de magnésie du nitrate, calcinées à une même température.

Une propriété physique de ces magnésies qui varie dans le même sens que leur solubilité dans les solutions de sulfate de magnésium est leur densité apparente. Les magnésies très légères doivent être très divisées et réagissent plus facilement. Nous avons examiné ces trois magnésies au microscope : elles ne présentaient aucune différence notable : toutes trois étaient cristallisées et la grosseur des petits cristaux était sensiblement la même dans les trois cas. *Seule, changeait la manière dont ces petits cristaux étaient agglomérés les uns aux autres*, formant, dans le cas du nitrate, des blocs compacts, tandis que la magnésie du carbonate formait des boules ajourées indiquant un produit divisé.

D) *Influence de la concentration de la solution de sulfate.*

Dans ces expériences :

La température des expériences est toujours celle du bain-marie (98° environ) ;

La magnésie est toujours la même, calcinée de l'hydroxyde à 800°. Nous avons choisi cette magnésie parce qu'elle est bien pure ; de plus sa vitesse de dissolution était facile à suivre : elle était assez lente pour qu'on puisse la mesurer et assez vive pour permettre des expériences rapides et nombreuses ;

Le volume de solution est constant et égal à 20 cc. ;

Seules, variaient les concentrations de la solution de sulfate qui étaient 200, 300, 500, 550, 580, 600 et 750 grammes au litre d'heptahydrate.

Pour des concentrations plus fortes, le sulfate précipite pendant la filtration. Nous avons alors essayé de filtrer à chaud, mais le précipité apparaissait si vite que nos résultats n'étaient plus comparables à eux-mêmes.

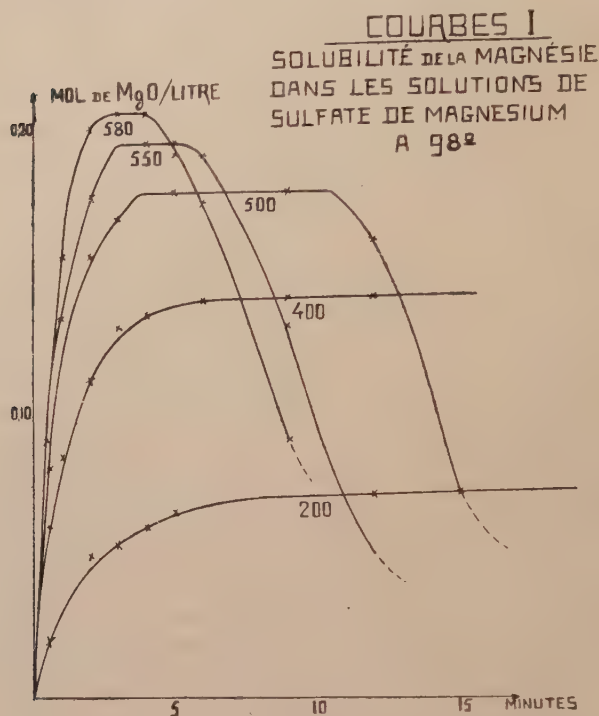
Les résultats sont portés sur le tableau III et les courbes III, qui indiquent pour chaque concentration de la solution de sulfate la quantité de magnésie dissoute en fonction du temps.

TABLEAU III

Temps de contact	Molécules de magnésie dissoutes au litre de solution				
	200 g./l.	400 g./l.	500 g./l.	550 g./l.	580 g./l.
30 secondes	0, 020	0, 060	0, 080	0, 090	0, 100
1 minute	0, 035	0, 082	0, 120	0, 135	0, 154
2 minutes	0, 050	0, 112	0, 155	0, 175	0, 200
3 minutes	0, 055	0, 130	0, 168	0, 194	0, 205
4 minutes	0, 060	0, 135	0, 177	0, 194	0, 205
5 minutes	0, 065	0, 137	0, 177	0, 194	0, 190
6 minutes	0, 066	0, 137	0, 177	0, 190	0, 173
9 minutes	0, 067	0, 140	0, 177	0, 136	0, 090
12 minutes	0, 071	0, 140	0, 160	0, 050	
15 minutes	0, 071	0, 140	0, 070		

COURBES III

Influence de la concentration de la solution de sulfate



On voit que pour les concentrations inférieures à 580 grammes au litre, ces courbes présentent une branche ascendante, un palier horizontal qui est d'autant plus court que la solution est plus concentrée et une branche descendante, ce que l'on peut expliquer de la façon suivante :

La magnésie commencerait par se dissoudre dans le sulfate, sans doute par formation d'un hydroxyde soluble. Nous supposons que cette magnésie hydratée n'est pas sous sa forme ordinaire connue, mais qu'elle est plus réactive, probablement moins polymérisée.

Lorsque la saturation est atteinte, la quantité de magnésie dissoute reste constante : ce phénomène est représenté par le palier ; enfin, dans une troisième phase, il y a préci-

pitation de l'oxysulfate, plus riche en magnésie que la solution, d'où appauvrissement de la solution en magnésie.

Nous avons fait l'hypothèse suivante pour expliquer ces derniers phénomènes. *La magnésie réactive dissoute se combinerait au sulfate de magnésium pour former un oxysulfate avec une vitesse qui est d'autant plus grande que la solution de sulfate est plus concentrée.* Par conséquent, le temps écoulé entre la saturation de la solution en hydroxyde soluble et la précipitation de l'oxysulfate est d'autant plus court que la solution est plus concentrée. Pour les solutions très diluées, ce temps est si long que les courbes ne représentent pas la branche descendante qui n'existe que plus tard.

Pour les courbes correspondant à une concentration de 500 grammes au litre, le palier devient très court, pour ne plus exister au-dessus de 580 grammes au litre. A partir de cette concentration, l'oxysulfate précipite si vite à cette température que la magnésie n'a pas le temps d'atteindre sa saturation. A 600 grammes au litre, on peut reproduire à volonté les résultats pendant une minute ; ensuite ils varient d'une expérience à l'autre. Dans les solutions à 700 grammes d'heptahydrate au litre, on ne peut reproduire aucun résultat.

Cette hypothèse de la formation transitoire d'une magnésie hydratée soluble est conforme à l'hypothèse de Von Glaserapp (26).

Nous avons déjà montré que la précipitation de l'oxysulfate était accompagnée d'une nouvelle dissolution de la magnésie, lorsque celle-ci se trouvait en excès. Ce détail est important, car l'oxysulfate se formant plus facilement entre 30° et 100° qu'à la température ordinaire, la filtration à cette température est très compliquée et un changement brusque de température peut provoquer des erreurs. Nous savons maintenant que la filtration est inutile, à condition d'attendre un temps suffisant pour que l'équilibre soit atteint.

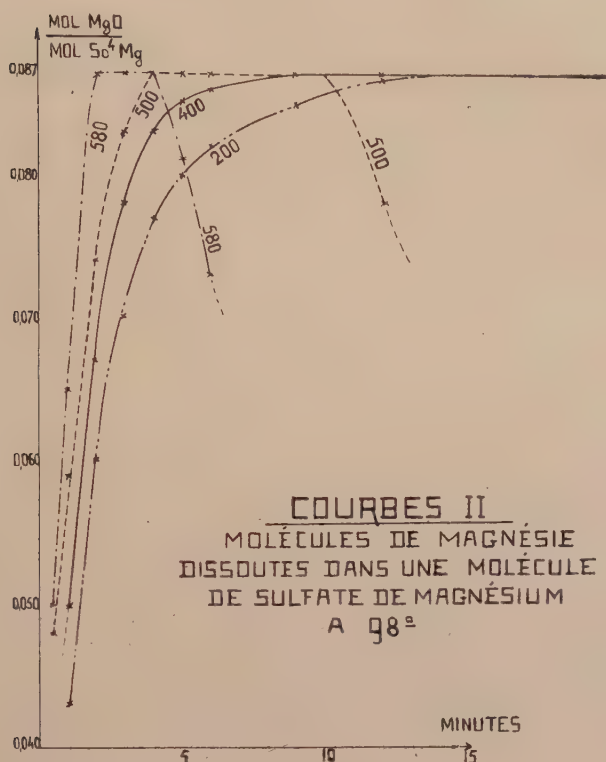
Etudions maintenant, dans le tableau IV et les courbes IV, le nombre de molécules de magnésie dissoutes dans une molécule de sulfate, en fonction du temps.

TABLEAU IV

Temps de contact	Molécules de magnésie dissoutes dans une molécule de sulfate de magnésium				
	200 g./l.	400 g./l.	500 g./l.	550 g./l.	580 g./l.
30 secondes	0, 034	0, 037	0, 040	0, 045	0, 050
1 minute	0, 043	0, 050	0, 059	0, 060	0, 065
2 minutes	0, 061	0, 067	0, 075	0, 081	0, 087
3 minutes	0, 067	0, 080	0, 083	0, 087	0, 087
4 minutes	0, 077	0, 083	0, 087	0, 087	0, 087
5 minutes	0, 080	0, 084	0, 087	0, 087	0, 081
6 minutes	0, 081	0, 086	0, 087	0, 087	0, 073
9 minutes	0, 084	0, 087	0, 087	0, 060	0, 038
12 minutes	0, 087	0, 087	0, 078	0, 022	
15 minutes	0, 087	0, 087	0, 034		

COURBES IV

Nombre de molécules de magnésie dissoutes dans une molécule de sulfate de magnésium



Il est tout à fait remarquable que nous opérons toujours en présence d'un excès de magnésie et qu'à cette température une molécule de sulfate de magnésium dissout 0,087 molécule de magnésie calcinée de l'hydroxyde à 800°, quelle que soit la concentration de la solution.

A une température déterminée et pour une magnésie déterminée, il existe donc un rapport moléculaire constant de la magnésie dissoute au sulfate.

Ce résultat confirme l'hypothèse faite précédemment de l'existence d'une magnésie hydratée soluble dans le sulfate de magnésium et insoluble dans l'eau. En effet, la solubilité

de cette magnésie dans les solutions de sulfate dépend uniquement du nombre de molécules de sulfate de magnésium mises en présence de la magnésie et est indépendante du volume d'eau dans lequel est dissous le sulfate.

Cette remarque est très importante, car il suffit maintenant de déterminer la solubilité pour une concentration de la solution de sulfate de magnésium, pour calculer la solubilité dans n'importe quelle autre solution de sulfate à la même température. A 98°, ce rapport moléculaire :



se trouve égal à 0,087, ce qui nous permet de connaître la solubilité maximum à la même température dans une autre solution de sulfate de magnésium, quelle que soit sa concentration. Nous pouvons prévoir, en particulier, la solubilité maximum dans les solutions à 600 et 750 grammes d'heptahydrate au litre, que l'expérience n'avait pu nous donner, étant donné la grande rapidité avec laquelle l'oxysulfate précipite dans ces solutions très concentrées.

Par exemple, à 98°, un litre de solution contenant 750 grammes au litre, ou 3,045 molécules de sulfate de magnésium, peut dissoudre $3,045 \times 0,087$, soit 0,265 molécule de magnésie calcinée de l'hydroxyde à 800°.

La différence essentielle que présentent deux solutions de sulfate n'ayant pas la même concentration se fait donc sentir, non dans la réaction elle-même mais dans la vitesse de cette réaction.

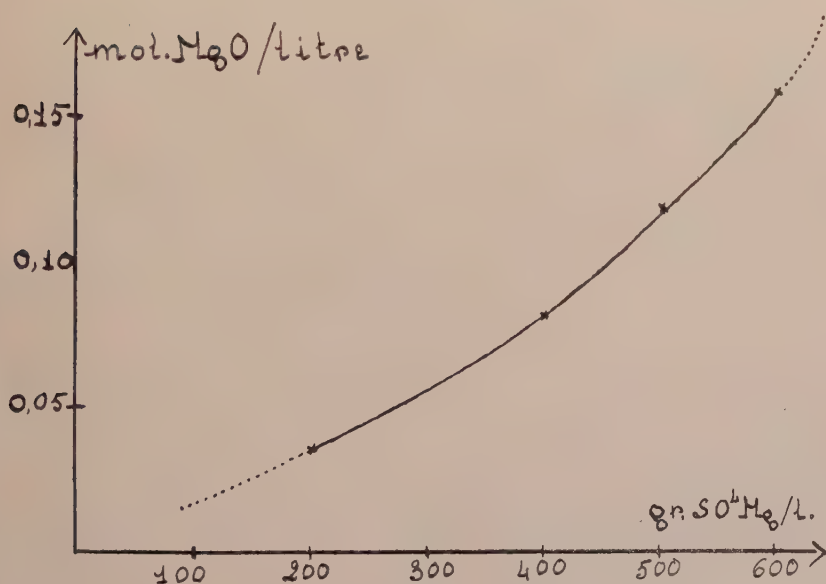
Cette influence étant particulièrement importante sur la vitesse initiale, le tableau V et la courbe V étudient comment varie cette vitesse initiale en fonction de la concentration de la solution.

TABLEAU V

Concentration de la solution	Nombre de molécules de magnésie dissoutes au litre
200 grammes au litre	0, 035
400 gr./litre	0, 082
500 gr./litre	0, 120
550 gr./litre	0, 133
580 gr./litre	0, 154
600 gr./litre	0, 160

COURBE V

*Influence de la concentration de la solution
sur la vitesse initiale*



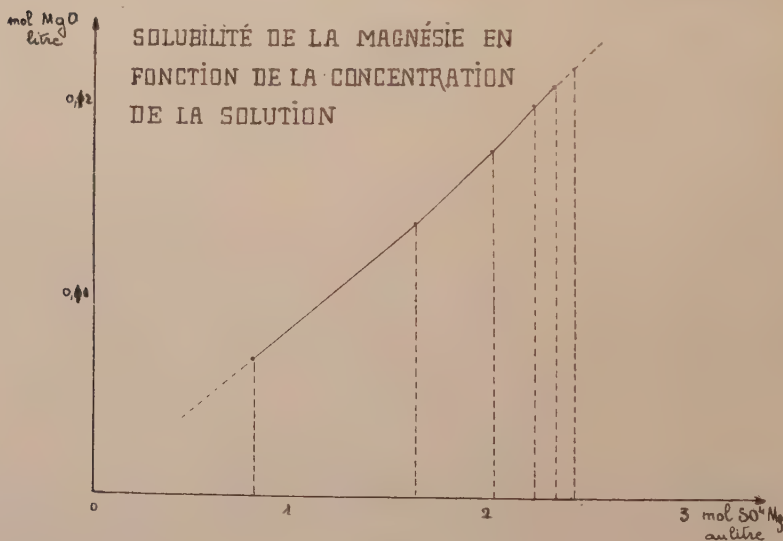
On voit que la vitesse initiale est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée. La courbe V montre que cette influence se fait particulièrement sentir pour les fortes concentrations, car elle a sa concavité tournée vers le haut.

E) *Variation de la solubilité avec la concentration de la solution de sulfate.*

Si nous convenons d'appeler solubilité de la magnésie dans les solutions de sulfate de magnésium l'ordonnée du palier des courbes III, nous pouvons tracer à l'aide des résultats précédents la courbe représentative de la solubilité de la magnésie en fonction de la concentration de la solution de sulfate. Les courbes IV nous ont fait prévoir que cette courbe VI serait une droite ; cette droite passe par l'origine, ce qui est normal puisque sous cette pression et à cette température la solubilité de la magnésie dans l'eau est pratiquement nulle.

COURBE VI

*Solubilité de la magnésie calcinée
en fonction de la concentration de la solution de sulfate*



Par extrapolation, cette courbe nous permettait également de prévoir la solubilité dans les solutions trop concentrées pour qu'on puisse la mesurer directement. Nous avons fait des expériences pour essayer de vérifier ce que nous présumions.

Dans quelques-unes de ces expériences, les points se plaçaient bien sur le prolongement de la droite : c'était exceptionnel. Dans la plupart des cas, les ordonnées maximum étaient plus basses et jamais nous ne les avons obtenues plus hautes que la droite. Donc, à cette concentration, nous avons pu obtenir la saturation par hasard, lorsque l'oxysulfate avait un retard dans sa précipitation ; dans le cas général, l'oxysulfate précipitait avant que la saturation n'ait été atteinte.

F) *Influence de la température.*

Dans ces expériences :

La concentration de la solution de sulfate est constante et égale à 580 grammes d'heptahydrate au litre. Cette concentration était choisie parce que la réaction était mesurable, quoique très rapide à 98° ;

Le poids de magnésie était toujours égal à 0,200 g. ;

La magnésie était calcinée de l'hydroxyde à 800° ;

Seule, variait la température de l'expérience. Les températures étudiées ont été 25°, 80° et 98°.

Les résultats sont portés sur le tableau VII et sur les courbes VII qui représentent, pour chaque température, les variations de la solubilité de la magnésie en fonction du temps.

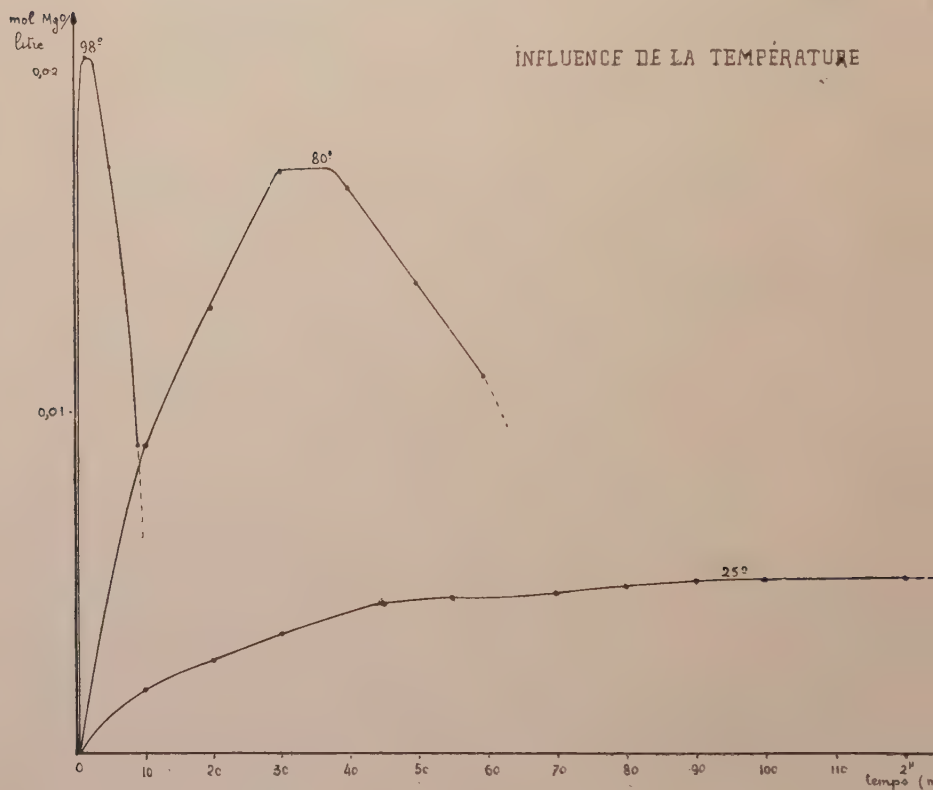
TABLEAU VII

Temps de contact	Molécules de magnésie dissoutes au litre	
	à 25°	à 80°
10 minutes	0, 019	0, 090
20 minutes	0, 027	0, 130
30 minutes	0, 035	0, 170
40 minutes	0, 041	0, 165
50 minutes	0, 044	0, 137
60 minutes	0, 045	0, 110
90 minutes	0, 050	
120 minutes	0, 050	

Les nombres relatifs aux expériences à 98° sont indiqués sur le tableau III.

COURBES VII

Influence de la température sur la dissolution de la magnésie



On voit sur les courbes VII que la température influe à la fois sur la vitesse de dissolution et sur la solubilité de la magnésie. Enfin, la longueur du palier diminue quand la température augmente, ce qui indique qu'une élévation de température favorise également la formation de l'oxysulfate.

La vitesse de dissolution initiale est d'autant plus grande que la température est plus élevée. En prenant les

valeurs des ordonnées des courbes pour une minute, on trouve que le coefficient de température est 1,8, ce qui semblerait confirmer qu'il ne s'agit pas d'une simple dissolution de la magnésie dans les solutions, mais d'une *combinaison de la magnésie avec l'eau, pour former l'hydroxyde soluble* que nous avons prévu plus haut.

Dans l'étude du durcissement de ciments magnésiens, Von Glasenapp (26) a été conduit à faire une hypothèse analogue : en suivant au microscope la prise d'un ciment composé uniquement de magnésie et d'eau, il a constaté que cette prise était due à la transformation de gros cristaux d'oxyde en fins cristaux d'hydroxyde de magnésium. Mais, il s'est aperçu que la combinaison avec l'eau était beaucoup plus rapide que la cristallisation de l'hydroxyde. Il a supposé la formation transitoire d'une magnésie soluble et amorphe.

Ces courbes VII montrent la difficulté de la filtration de ces solutions chaudes. Je suppose que nous filtrions au bout d'une minute une dissolution qui s'est formée au bain-marie, dans un récipient chauffé à l'avance, mais qui s'est légèrement refroidi par rayonnement. Il suffit que le récipient soit à 80° pour que l'équilibre de la solution saute du point A à 98° au point B à 80°. Immédiatement la liqueur se trouble par précipitation d'hydroxyde.

Si, au contraire, on effectue toute la filtration au bain-marie, on passe facilement du point A au point C, si rapide que soit la filtration, car la réaction l'est plus encore. La liqueur se trouble, par précipitation d'oxysulfate cette fois. On comprend maintenant pourquoi les filtrations peuvent fausser les résultats et pourquoi il est intéressant de les éviter.

Les courbes IV nous ont montré que, pour une température déterminée, il existait un rapport constant entre le nombre de molécules de magnésie dissoutes et le nombre de molécules de sulfate dissolvant.

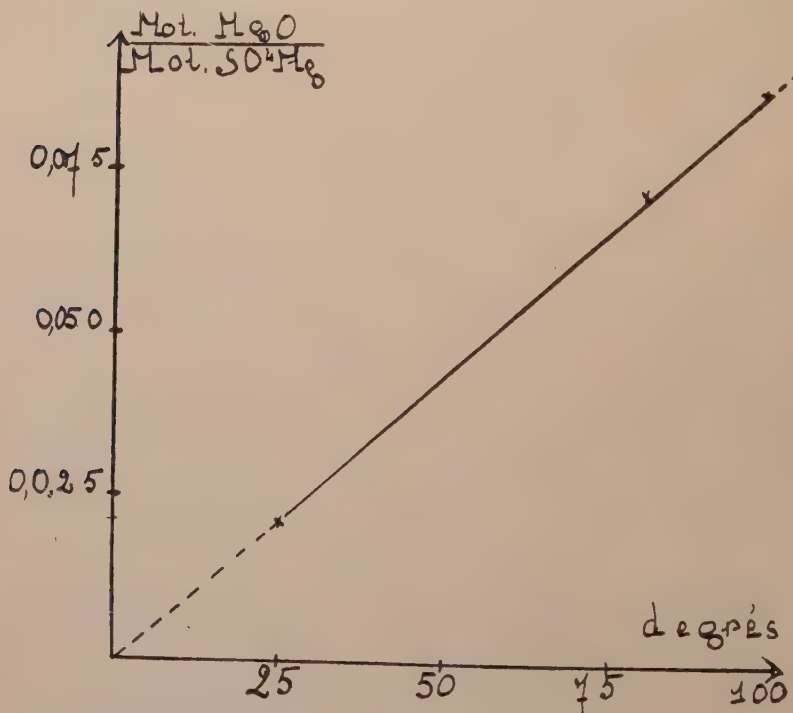
Le tableau VIII nous donne maintenant plusieurs de ces coefficients :

TABLEAU VIII

Mol. MgO	Température
Mol. SO^4Mg	—
0, 021	25°
0, 072	80°
0, 087	98°

COURBE VIII

Variation du coefficient de solubilité avec la température



Nous avons porté sur la courbe VIII les valeurs indiquées par le tableau correspondant. Cette courbe nous donne

par interpolation les coefficients de solubilité à toutes les températures, *ce qui nous permettra de prévoir la solubilité de la magnésie dans une solution de sulfate de magnésium de concentration quelconque, à n'importe quelle température.*

A l'aide de la courbe VIII, calculons par exemple la solubilité de la magnésie à 60° dans une solution contenant 500 grammes d'heptahydrate de sulfate de magnésium au litre.

500 grammes de sulfate = 2,03 molécules ;

A 60°, le coefficient de solubilité est 0,052 ;

Le nombre de molécules de magnésie au litre sera :

$$2,03 \times 0,052 = 0,105$$

Le poids de magnésie dissoute au litre sera :

$$40 \times 0,105 = 4,2 \text{ grammes.}$$

Cette étude simplifie beaucoup la préparation de l'oxysulfate, car un simple calcul permet de prévoir d'une manière précise la quantité de magnésie à introduire.

Nous savons, de plus, que si nous mettons un léger excès de magnésie, l'excès continue à réagir quand une première quantité d'oxysulfate a précipité. Mais nous avons évité autant que possible cette éventualité, car il peut arriver que l'oxysulfate très volumineux enrobe la magnésie et l'empêche de réagir, ce qui fournit des corps trop riches en magnésie.

G) Conclusion.

Dans ce premier paragraphe, nous avons trouvé que lorsqu'on dissout de la magnésie dans une solution de sulfate de magnésium, la courbe de dissolution présente une portion ascendante correspondant à la dissolution de la magnésie, un palier maximum et une partie descendante correspondant à la précipitation d'un oxysulfate.

Si l'on appelle solubilité l'ordonnée du palier, on trouve que pour une même température et une même magnésie

la solubilité de la magnésie est proportionnelle à la concentration de la solution en sulfate.

Nous avons mesuré ce coefficient de proportionnalité pour différentes températures ce qui, par interpolation, nous permet de calculer la solubilité pour toutes les autres températures.

Enfin, cette étude nous permet de prévoir la quantité de magnésie qui peut être entièrement dissoute dans une solution de sulfate de magnésium de concentration quelconque à n'importe quelle température.

II

ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DE L'OXYSULFATE

Ce second paragraphe étudie les conditions de formation de l'oxysulfate. Nous rechercherons en outre si, en modifiant certains facteurs : temps de contact, température, concentration, la composition de l'oxysulfate varie, ce qui permettrait d'expliquer les nombreux oxychlorures décrits.

A) Mode opératoire.

On mettait, dans un col droit de 150 cc., 100 cc. d'une solution de sulfate de magnésium connue et on mettait le flacon dans l'étuve jusqu'à équilibre de température. Cette étuve était parfaitement close et à température constante, car la porte vitrée elle-même était à doubles parois entre lesquelles il y avait une épaisse couche d'air.

A ce moment, on versait 1 gramme de magnésie fraîchement préparée et finement tamisée, et l'on agitait énergiquement. Puis l'on remettait à l'étuve et l'on agitait de temps à autre.

Au bout d'un temps déterminé, on filtrait, on essorait à la trompe, puis on écrasait le précipité entre deux épaisses couches de papier filtre sous une forte pression. On analysait immédiatement le précipité, la solution et parfois un mélange de solution et de précipité.

Dans toutes ces analyses, l'ion sulfurique était dosé par précipitation du sulfate de baryum, et le magnésium par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien et calcination en pyrophosphate de magnésium.

B) Influence du temps de contact des corps réagissants.

Dans ces expériences nous avons voulu connaître quel était le temps nécessaire pour arriver à l'équilibre entre la solution et le précipité, si cet équilibre existe, et dans ce cas, s'il ne se modifie plus par la suite.

La température de l'expérience était constante et égale à 80°. Nous avons choisi cette température parce qu'à froid, la magnésie est trop peu soluble, et qu'à 90° il est difficile de garder des flacons bouchés.

Le poids de magnésie est constant et égal à 1 gramme, quantité qui pouvait être facilement dissoute d'après l'étude précédente. La magnésie était fraîchement calcinée de l'hydroxyde à 800° et tamisée entre les tamis 200 et 230.

La concentration de la solution de sulfate était constante et égale à 600 grammes au litre. On en employait 100 cc.

Seul, variait le temps de contact des corps réagissants qui était 5 heures, 28 heures, 3 jours, 6 jours et 10 jours.

Les précipités obtenus après 28 heures, 3 jours, 6 jours et 10 jours avaient tout à fait la même composition. Par contre, celui obtenu après 5 heures était plus riche en magnésie que les autres. Nous avons supposé qu'à cette température, il y avait d'abord précipitation simultanée d'hydroxyde et d'oxysulfate, ce qui expliquerait qu'au bout de 5 heures on obtienne un corps trop riche en magnésie. Puis, au fur et à mesure que la solution s'appauvrit en magnésie, cet hydroxyde se redissout * et se transforme en oxysulfate. Ces opérations sont complètement terminées au bout de 24 heures de contact.

En conséquence, dans les expériences ultérieures,

* Il n'y a pas contradiction avec ce qui est dit plus loin au chapitre II, où nous n'avons pu dissoudre l'hydroxyde habituel. L'hydroxyde précipité, qui n'a pas été séché, se dissout dans les solutions de sulfate, comme nous le verrons dans le même chapitre. Il y a donc, par séchage de l'hydroxyde, modification de son état, probablement transformation d'un gel en précipité cristallin.

nous avons laissé les corps réagissants en présence pendant 3 ou 4 jours environ pour être bien sûrs que tout le précipité était bien de l'oxysulfate. On sait qu'il n'y a pas de risque que la composition du précipité change par un trop long contact.

Pour vérifier les faits précédents, nous avons dosé la basicité de la solution qui était au contact de l'oxysulfate, au moyen d'acide sulfurique centinormal, en présence de phtaléine du phénol. Lorsque l'oxysulfate a précipité, la solution reste en effet légèrement basique, mais environ 20 fois moins qu'au moment de la dissolution maximum de la magnésie. Les résultats ont parfaitement confirmé ceux obtenus par analyse du précipité. Au bout de 5 heures la solution est plus basique qu'au bout de 28 heures, mais, à partir de 28 heures, elle reste constante et ne se modifie plus par la suite, même au bout de dix jours.

C) Influence de la concentration de la solution de sulfate.

Le précipité qui se formait, une fois l'équilibre atteint ne pouvait guère être lavé ; à l'eau, il y avait danger d'hydrolyse et l'on ne pouvait laver à l'alcool absolu dans lequel le sulfate de magnésium est insoluble. De plus ce précipité très gélatineux retenait par adsorption une grande quantité de solution de sulfate, et un lavage léger et rapide ne suffisait pas à l'en débarrasser.

De sorte qu'on ne lavait pas le précipité, mais qu'on l'essorait entre deux couches de papier filtre sous une forte pression. Puis nous avons essayé de déterminer graphiquement sa composition, par la méthode des restes de Schreinemackers.

Sur un triangle équilatéral millimétré, nous portons respectivement sur les trois axes de coordonnées les poids de sulfate de magnésium pour cent, de magnésie basique pour cent, et d'eau pour cent.

Pour chaque expérience nous avons analysé successivement la solution, le précipité et un mélange de précipité et

de solution. Nous obtenions sur le graphique trois points qui déterminaient une droite. Une autre expérience nous donnait une autre droite, et ainsi de suite. Si plusieurs de ces droites se rencontrent en un même point, ce point représente la composition exacte du corps que l'on cherche à déterminer.

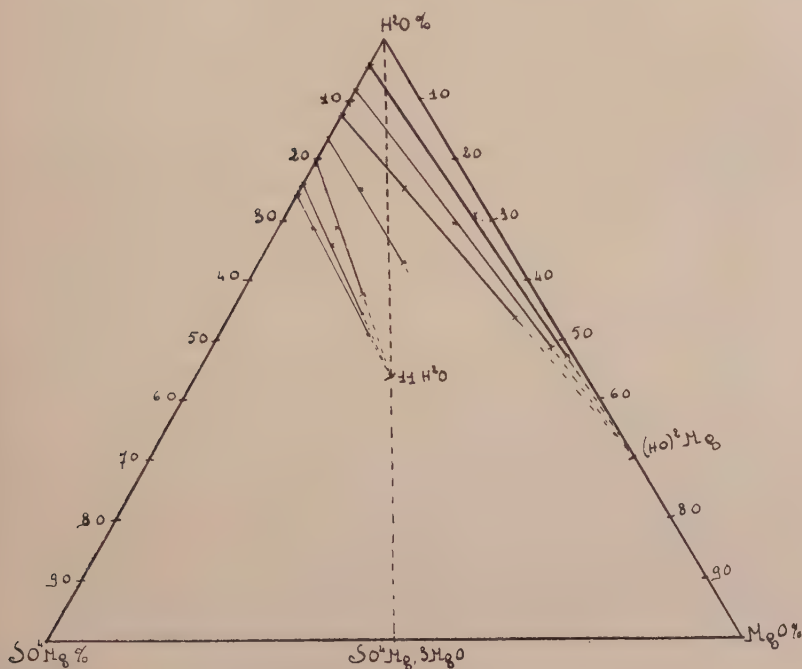
Les résultats de ces analyses sont portés sur le tableau IX et sur les courbes IX.

TABLEAU IX

Concentration de la solution	Solution		Mélange		Précipité	
	—		—		—	
		SO ⁴ Mg %	SO ⁴ Mg %	MgO %	SO ⁴ Mg %	MgO %
100 g./litre		4,8	3,2	20,8	1,0	52,1
200 g./litre		8,7	5,6	25,7	2,7	48,8
300 g./litre		12,8	8,8	21,1	6,0	36,1
400 g./litre		16,8	16,0	12,1	16,8	20,5
500 g./litre		20,3	24,1	13,8	24,8	19,0
600 g./litre		24,1	25,7	13,0	26,7	20,0
700 g./litre		25,5	26,8	11,7	27,1	14,5

COURBES IX

*Influence de la concentration de la solution de sulfate
sur la composition du précipité*



Bien que ces précipités aient été essorés à la presse, on voit sur le graphique IX qu'il faut une très grande extrapolation pour que ces droites se coupent. Le précipité contient donc encore une très grande quantité de sulfate de magnésium absorbé.

Le point de concours des droites correspondant aux solutions de concentrations inférieures ou égales à 300 gr./litre correspond au corps $(HO)^2Mg$. C'est de l'hydroxyde de magnésium qui précipite dans ces solutions. Au cours du premier paragraphe de ce chapitre, nous avons supposé que la magnésie calcinée se dissolvait en se transformant en une magnésie hydratée instable, soluble, d'une variété différente

de celle qui est connue jusqu'à présent. Dans les solutions de sulfate de faible concentration, cette magnésie instable se transforme progressivement, sans doute par polymérisation, en la magnésie hydratée ordinaire, moins soluble que la précédente.

Les droites correspondant aux solutions de concentrations supérieures ou égales à 500 gr./litre, ont un point de concours correspondant à un corps de composition : SO^4Mg , 3 MgO , 11 H^2O . Cette formule est analogue à celle de l'oxychlorure indiquée par Chassevent et par Bury et Davies.

Enfin, les produits obtenus dans les solutions à 300 et 400 grammes d'heptahydrate au litre n'ont pas une composition bien constante : deux expériences faites dans les mêmes conditions donnent deux produits différents, ce qui indique une période de transition entre les deux états d'équilibre précédents : la magnésie hydratée et l'oxysulfate. On obtient un mélange de ces deux corps dans des proportions variables.

En résumé, ce diagramme conduit aux conclusions suivantes :

Concentrations inférieures à 300 grammes au litre :
on obtient de l'hydroxyde de magnésium.

Concentrations comprises entre 300 et 500 grammes au litre :
on obtient un mélange variable de magnésie hydratée et d'oxysulfate.

Concentrations supérieures à 500 grammes au litre :
on obtient un sulfate basique de magnésium de formule : SO^4Mg , 3 MgO , 11 H^2O .

D) *Etude des solutions dans lesquelles se forment ces précipités.*

Après filtration du précipité, la solution qui restait était très légèrement basique et nous avons dosé cette basicité dans toutes les expériences précédentes en prélevant, aussitôt après la filtration, 10 cc. de cette solution que l'on neu-

tralisait par de l'acide sulfurique centinormal en présence de phtaléine du phénol.

Nous avons obtenu le tableau X. Nous avons reporté ces résultats sur la courbe X qui nous indique la quantité de magnésie restant en solution après la filtration en fonction de la concentration de la solution de sulfate.

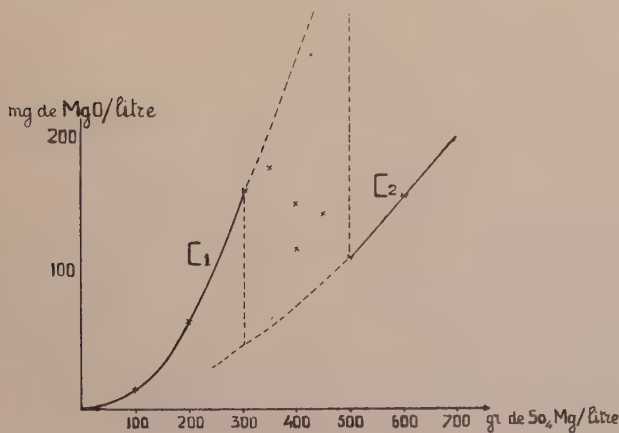
TABLEAU X

Concentration de la solution	Quantité de magnésie restant en solution
100 g./litre	20 mg./litre
200 g./litre	64 mg./litre
300 g./litre	162 mg./litre
400 g./litre	128 mg./litre
500 g./litre	116 mg./litre
600 g./litre	160 mg./litre
700 g./litre	204 mg./litre

La courbe X contrôle très bien les résultats obtenus par le triangle de Schreinemackers. Elle se divise en effet en trois régions nettement différentes, délimitées par les mêmes concentrations que les régions du graphique précédent.

COURBE X

*Quantité de magnésie restant en dissolution
après précipitation de l'oxysulfate*



L'arc de courbe C_1 est la courbe de solubilité à 80° de la magnésie hydratée ordinaire $(HO)^2Mg$ dans les solutions de sulfate de magnésium de concentrations inférieures ou égales à 300 grammes au litre.

L'arc de courbe C_2 indique quelle est la concentration en magnésie de la solution de sulfate de magnésium qui est en équilibre avec l'oxysulfate qui précipite dans les solutions de concentrations supérieures ou égales à 500 grammes d'heptahydrate au litre.

Dans la région intermédiaire, deux expériences identiques ne donnent pas des résultats comparables entre eux. Chaque expérience donne un point figuratif différent, mais ces points sont toujours compris entre les deux branches de courbe AA' et BB' qui sont les prolongements des courbes précédentes. Cette région correspond donc à une période de transition entre les deux cas précédents où les deux phénomènes se produisent en même temps.

E) Hypothèse pour expliquer les faits précédents.

Nous avons déjà expliqué la dissolution de l'oxyde de magnésium par la transformation de cet oxyde en un hydroxyde soluble dans le sulfate de magnésium.

La vitesse de dissolution de cette magnésie hydratée spéciale dans les solutions de sulfate de magnésium serait d'autant plus grande que la solution est plus concentrée. D'autres facteurs influent également sur cette dissolution, tels que le mode de préparation de la magnésie, la température de l'expérience, etc.

Une fois cette magnésie dissoute, elle se trouve dans un état instable et tend à se transformer suivant les cas, soit en oxysulfate, soit en hydroxyde de magnésium plus polymérisé tel qu'il est connu.

La vitesse de transformation de cette magnésie soluble en oxysulfate de magnésium varie beaucoup avec la concentration de la solution en sulfate et est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée. La vitesse de polyméri-

sation de la magnésie soluble en magnésie ordinaire varie peu ou pas du tout avec la concentration de la solution, ce qui permet d'expliquer les différentes régions trouvées au cours des expériences précédentes.

Dans les solutions concentrées, contenant plus de 500 grammes d'heptahydrate au litre, la vitesse de précipitation de l'oxysulfate est supérieure à la vitesse de précipitation de l'hydroxyde. Néanmoins, l'analyse des précipités au bout d'un temps de contact assez court nous a montré qu'il y avait d'abord précipitation simultanée des deux corps. Puis, l'hydroxyde ainsi formé se redissout pour former l'oxysulfate que l'on obtient seul au bout de quelques jours et dont la composition ne se modifie plus par la suite.

Dans son étude sur les oxychlorures, Lukens (27), analysant les chlorures basiques aussitôt leur formation, trouve qu'ils sont beaucoup plus riches en magnésie qu'au bout de quelques jours de contact. Il suppose l'existence d'un oxychlorure intermédiaire à 5 MgO, qui se transformerait lentement en l'oxychlorure stable à 3 MgO.

Notre hypothèse permet d'expliquer ce phénomène : aussitôt sa formation le sel basique est mélangé d'hydroxyde qui a précipité simultanément, et ce n'est qu'au bout d'un long contact que cet hydroxyde se redissout pour se transformer à son tour en sel basique.

Dans la région comprise entre 300 et 500 grammes d'heptahydrate au litre, les deux vitesses de précipitation sont du même ordre de grandeur : il précipite donc un mélange de magnésie hydratée et de sulfate basique.

Dans les solutions diluées, enfin, l'oxysulfate n'est plus en équilibre avec ces concentrations ; il précipite si lentement que toute la magnésie réactive est transformée en hydroxyde de magnésium avant qu'il n'ait pu se former. C'est pourquoi on obtient un précipité de magnésie hydratée pure.

CHAPITRE II

I

ÉTUDE DE LA DISSOLUTION DE LA MAGNÉSIE HYDRATÉE DANS LES SOLUTIONS DE SULFATE DE MAGNÉSIUM

Les expériences précédentes ont été faites avec de l'oxyde de magnésium. Or, quelques auteurs signalent qu'ils ont obtenu des oxychlorures à partir de l'hydroxyde, tandis que d'autres n'ont pu les obtenir ; aussi avons-nous repris la question dans le cas du sulfate.

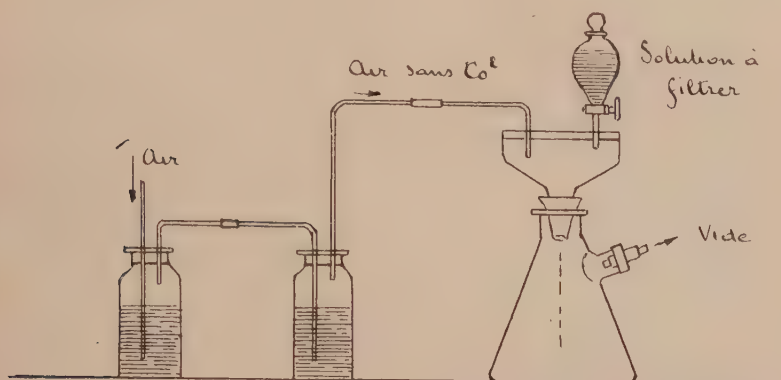
A) *Préparation des différentes magnésies employées.*

Nos premiers essais ont été effectués avec la magnésie hydratée du commerce, suffisamment pure (99,8 à 99,9 % d'hydroxyde), à partir de laquelle nous avons préparé par calcination l'oxyde de magnésium employé dans le premier chapitre de ce travail. Nous avons toujours veillé à ce que cette magnésie ne soit pas carbonatée.

Les expériences faites avec cette magnésie n'ayant pas donné des résultats analogues à ceux obtenus par Chassevent (11) dans le cas des oxychlorures, nous avons préparé deux autres sortes d'hydroxyde de magnésium, l'une par la méthode indiquée par cet auteur, l'autre par précipitation.

Pour obtenir la première, nous avons hydraté dans la vapeur d'eau, à l'abri de l'anhydride carbonique de l'air, de la magnésie calcinée à 700°. Cet hydroxyde, séché à 100° à l'abri de l'anhydride carbonique, contenait à l'analyse 99,9 % d'hydroxyde de magnésium.

Nous avons versé dans une solution de sulfate de magnésium à 50 grammes d'heptahydrate au litre * un excès de soude. Le précipité a été filtré à la trompe, à l'abri de l'anhydride carbonique, grâce au dispositif représenté par la figure 2.



Après un lavage abondant à l'eau bouillie dans le même appareil, le précipité était séché à froid dans le vide sec et privé d'anhydride carbonique.

L'analyse a indiqué 99,8 % d'hydroxyde de magnésium, le reste étant de l'humidité.

C'est à l'aide de ces trois sortes de magnésie hydratée que nous avons fait les expériences suivantes.

B) *Dissolution de la magnésie hydratée dans les solutions de sulfate de magnésium.*

Le mode opératoire était le même que celui qui avait été employé pour l'étude de la dissolution de la magnésie calcinée.

On porte rapidement le liquide à la température de l'expérience ; on ajoute la magnésie hydratée, puis, au bout d'un temps bien déterminé, on filtre rapidement à la trompe

* Nous avons vu que, dans une telle solution, on ne pouvait obtenir que de l'hydroxyde.

et on dose volumétriquement la quantité de magnésie dissoute dans la solution.

Dans ces expériences :

La température était constante : 98° ;

Le poids de magnésie hydratée était toujours 290 mg. ; ce poids correspondait au même nombre de molécules que les 200 mg. de magnésie calcinée employés dans les expériences précédentes ;

La concentration de la solution de sulfate était 550 gr. d'heptahydrate au litre ;

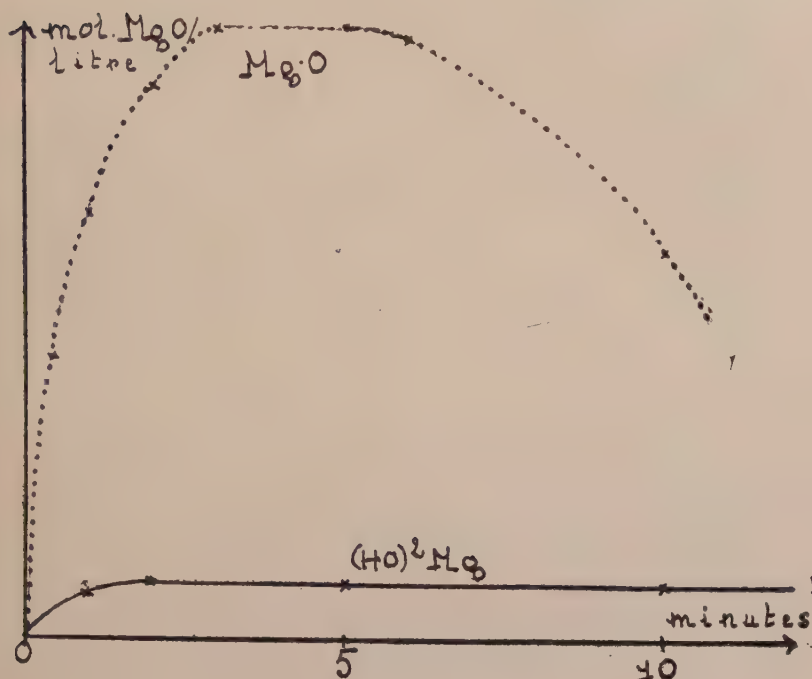
Le volume de la solution était 20 cc.

Les résultats sont reportés sur la courbe XI tracée en traits pleins (en abscisses : minutes ; en ordonnées : nombre de molécules de magnésie dissoutes au litre).

Pour permettre la comparaison, nous avons ajouté en pointillé la courbe de dissolution de la magnésie calcinée dans les mêmes conditions.

COURBES XI

*Dissolution de la magnésie hydratée dans une solution
de sulfate de magnésium à 550 gr./ litre*



On voit que la dissolution de la magnésie hydratée est différente de la dissolution de la magnésie calcinée. Le mode de préparation, qui avait une si grande influence sur la solubilité de l'oxyde de magnésium, ne modifie pas celle de l'hydroxyde puisque les courbes obtenues avec les trois magnésies que nous avons décrites se superposent exactement. Après cinq minutes, la solubilité reste constante et ne se modifie plus même après deux heures. Elle est de 0,009 molécule au litre, ou 360 mg., c'est-à-dire environ vingt fois moindre que celle de la magnésie calcinée dans les mêmes conditions.

C) *Nature du précipité obtenu.*

Une autre différence essentielle entre la dissolution de l'oxyde et de l'hydroxyde de magnésium est la suivante : quelle que soit la concentration de la solution de sulfate, le précipité restant n'est jamais que de l'hydroxyde de magnésium : lavé et séché à 100° , il ne contient pas d'ion SO^3 . Nous avons laissé des flacons contenant de l'hydroxyde de magnésium dans des solutions de sulfate, quinze jours à l'étuve à 80° , et nous n'avons jamais obtenu d'oxysulfate en partant d'une de ces trois magnésies.

D) *Nouvelle hypothèse pour expliquer ces phénomènes.*

Au cours du premier chapitre, nous avons été conduits à faire l'hypothèse que la magnésie anhydre pouvait donner par action de l'eau, deux variétés de magnésie hydratée : l'hydroxyde α très instable et par conséquent très réactif, et pouvant soit se combiner au sulfate de magnésium pour donner de l'oxysulfate, soit se polymériser en hydroxyde presque insoluble dans l'eau et les solutions étendues de sulfate. Cet hydroxyde mis en présence d'une solution concentrée de sulfate peut se redissoudre et reformer de l'oxysulfate, sans doute par retour à l'hydroxyde α , la transformation de ces deux hydroxydes l'un dans l'autre étant réversible.

Les trois magnésies que nous avons employées : magnésie du commerce, magnésie obtenue par hydratation de l'oxyde par la vapeur d'eau, et magnésie précipitée et séchée longtemps dans le vide, ne paraissent appartenir ni à la variété α ni à la variété β , mais à une troisième variété que nous appellerons magnésie γ , qui est probablement l'état le plus stable et qui ne peut pas donner d'oxysulfate, c'est-à-dire, avec l'hypothèse que nous avons faite, se transformer en hydroxyde dans les solutions, même très concentrées.

E) Réactions entre la soude et le sulfate de magnésium.

Comme nous n'avions pu obtenir d'oxysulfate par le procédé précédent, nous avons essayé d'en préparer en introduisant de la soude concentrée dans les solutions de sulfate de magnésium.

Si l'on fait tomber une goutte d'une solution de sulfate de magnésium dans une solution de soude, il se forme un précipité persistant d'hydroxyde de magnésium.

Faisons maintenant tomber une goutte de soude dans une solution de sulfate de magnésium, il se forme à l'endroit où tombe la goutte un précipité d'hydroxyde qui se redissout par agitation de la solution. Nous avons alors étudié la solubilité de cet hydroxyde ainsi formé dans les solutions de sulfate de magnésium.

a) Solubilité en fonction du temps.

La solution de sulfate était portée à la température de l'expérience. On y introduisait alors un excès de soude, portée à la même température. Au bout d'un temps chronométré on filtrait à la trompe et on dosait volumétriquement la quantité de base restant en solution au moyen d'acide décinormal en présence de phtaléine du phénol.

Dans ces expériences :

La température était constante et égale à 98°.

La solution avait pour concentration 550 gr./litre.

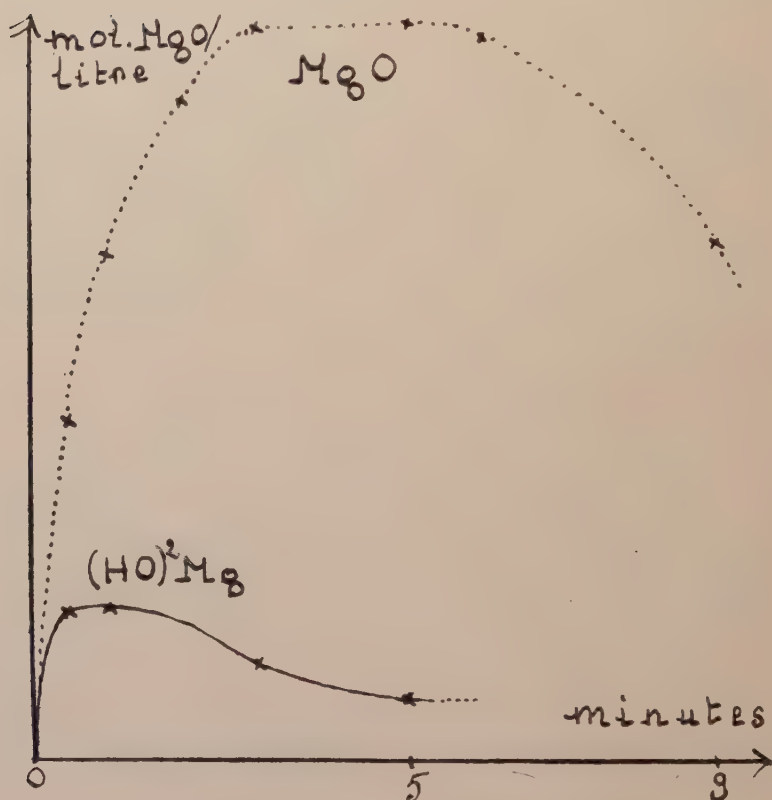
On en employait 20 cc.

On ajoutait 1 cc. de soude pure à 36° Bé, ce qui correspondait à un excès, et ce qui ramenait la concentration de la solution à 500 g./l.

La courbe XII, tracée en traits pleins, indique la quantité de magnésie dissoute en fonction du temps.

COUBES XII

*Dissolution de l'hydroxyde de magnésium précipité
dans les solutions de sulfate de magnésium.*



Pour permettre la comparaison, nous avons tracé en pointillé sur le même graphique la courbe de dissolution, dans les mêmes conditions de la magnésie calcinée de l'hydroxyde à 800°.

On voit que ces deux courbes ont la même allure. Elles ont toutes deux une partie ascendante, un palier maximum et une branche descendante qui laisse prévoir la précipitation d'un oxysulfate dans cette dernière phase. Cependant la courbe en traits pleins est beaucoup plus basse que l'au-

tre, ce qui indique une moins grande solubilité maximum de cette magnésie précipitée par la soude que de l'oxyde de magnésium.

b) Solubilité en fonction de la concentration de la solution de sulfate.

Dans ces expériences :

La température était constante et égale à 98°.

On mettait toujours 1 cc. de lessive de soude pure à 36° Bé dans 20 cc. de solution de sulfate.

Seule variait la concentration de cette solution de sulfate.

En convenant d'appeler solubilité de la magnésie, l'ordonnée du palier de la courbe précédente, nous étudions la solubilité de cette magnésie précipitée par la soude en fonction de la concentration de la solution de sulfate.

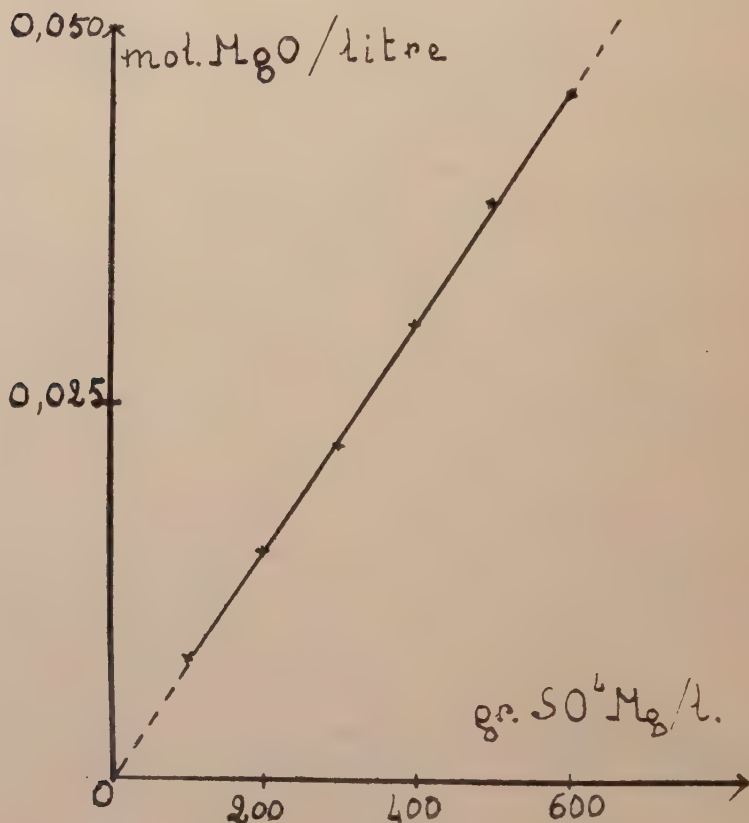
Les résultats sont reportés sur le tableau XIII et sur la courbe XIV.

TABLEAU XIII

Concentration	Solubilité	(HO) ² Mg (mol.)	
		SO ⁴ Mg	
100 g./litre	0,008 mol./l.	0,038	
200 g./litre	0,015	0,038	
300 g./litre	0,022	0,037	
400 g./litre	0,030	0,037	
500 g./litre	0,038	0,037	
600 g./litre	0,045	0,038	

COURBE XIII

Solubilité de la magnésie précipitée par la soude en fonction de la concentration de la solution de sulfate.



Cette courbe indique une nouvelle analogie de cette dissolution avec celle de l'oxyde de magnésium. Dans ce cas encore, pour une même température, le rapport du nombre de molécules de magnésie dissoutes au nombre de molécules de sulfate est constant.

Lorsqu'on a déterminé ce coefficient de proportionnalité pour une concentration, on peut en déduire par un simple calcul la solubilité dans une solution de sulfate de n'importe quelle autre concentration à la même température.

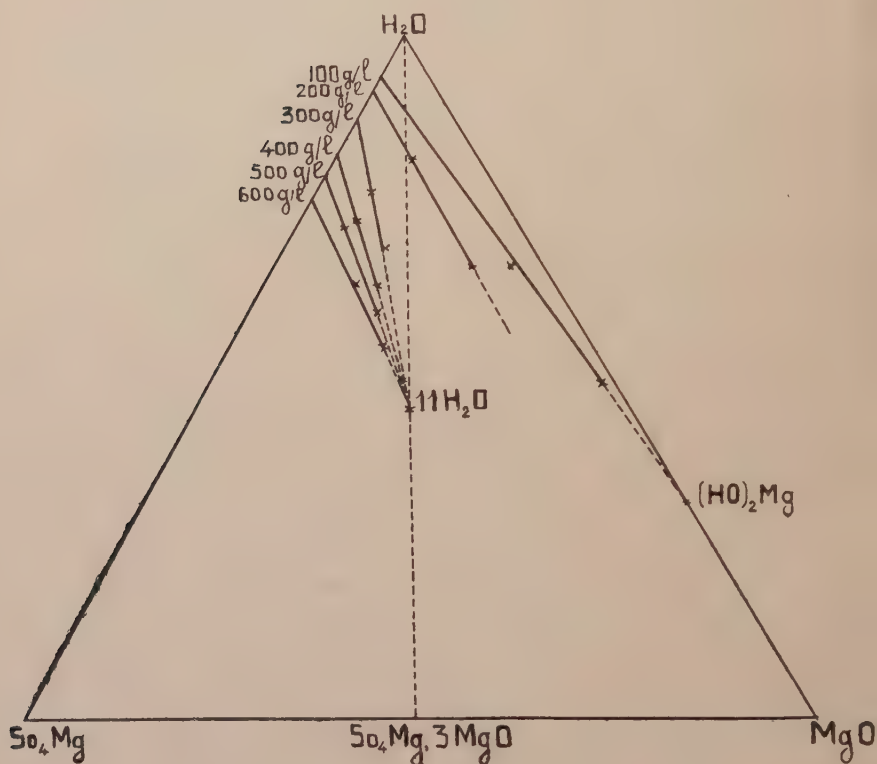
F) Nature du précipité qui se forme dans ces conditions.

On mettait dans un col droit de 150 cc. 100 cc. de la solution de sulfate à étudier, préalablement portée à la température de l'expérience. On versait 2,5 cc. de soude à 36° Bé, portée à la même température, et on agitait. Puis on mettait le flacon à l'étuve et on l'agitait de temps à autre. Au bout de 8 jours au moins, temps nécessaire pour être sûr d'être bien arrivé à l'équilibre définitif, on filtrait, essorait à la trompe, puis à la presse. On analysait immédiatement le précipité, la solution, et un mélange de précipité et de solution. Les résultats ont été reportés sur un triangle de Schreinemackers comme dans le premier cas.

Nous nous sommes assuré que les précipités purs ne contenaient pas de soude. Pour cela, nous en avons dissous un poids connu dans un excès connu d'acide chlorydrique titré. Nous avons dosé l'excès d'acide par de la soude. Nous en avons déduit la proportion de base contenue dans le précipité. D'autre part, l'ion SO^3 et l'ion Mg ont été dosés gravimétriquement. L'excès de magnésie calculé par cette méthode était rigoureusement égal à la basicité obtenue par volumétrie. Le composé ne contenait donc pas de soude.

COURBES XIV

Composition du précipité obtenu.



Ce graphique confirme l'hypothèse que nous avons faite de la précipitation d'un sulfate basique dans ces solutions. Il présente une analogie absolue avec le triangle IX.

Dans les solutions concentrées, nous retrouvons le corps déjà cité : $\text{SO}^4 \text{Mg}, 3 \text{MgO}, 11 \text{H}^2\text{O}$.

Dans les solutions diluées, il y a précipitation de magnésie hydratée.

Pour les concentrations intermédiaires, on obtient un mélange des deux corps précédents.

Seulement, les régions de stabilité de ces différents précipités se sont modifiées : la région de l'oxysulfate est beaucoup plus vaste ; elle s'étend de 300 à 700 g./litre. Au con-

traire la région de stabilité de l'oxysulfate devient très restreinte. Seule la solution à 100 g./litre a produit ce corps.

G) Etude des solutions dans lesquelles se forment les précipités.

Après la filtration du précipité, la basicité de la solution restante a été dosée volumétriquement au moyen d'acide sulfurique centinormal, en présence de phtaléine du phénol.

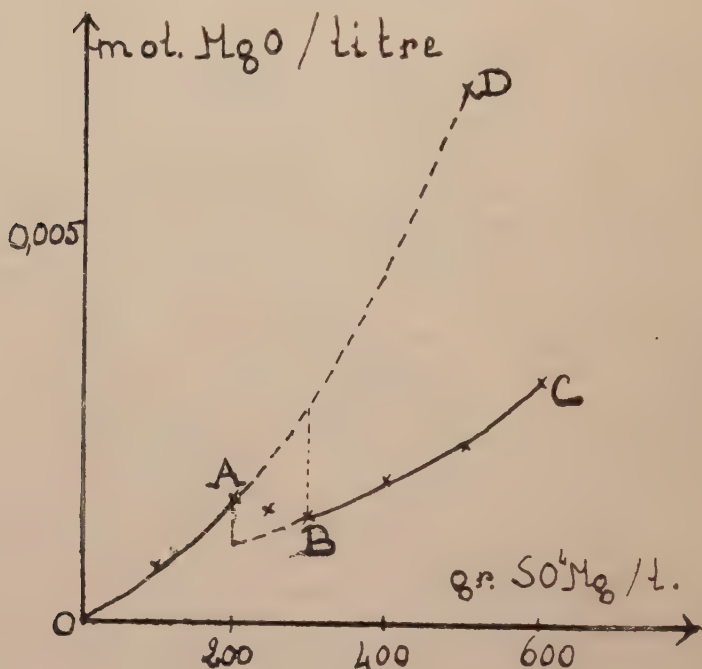
Ces résultats sont reportés sur le tableau et les courbes XV (abscisses : concentration des solutions de sulfate : ordonnées : nombre de molécules de magnésie dissoutes au litre).

TABLEAU XV

Concentration de la solution	Nombre de molécules de magnésie au litre
—	—
100 g./litre	0,007
200 g./litre	0,0016
300 g./litre	0,0014
400 g./litre	0,0019
500 g./litre	0,022
600 g./litre	0,0032

COURBES XV

Quantité de magnésie restant en dissolution après
précipitation de l'oxysulfate.



Ces courbes sont tout à fait comparables aux courbes X : elles déterminent trois régions distinctes qui confirment les résultats obtenus au moyen du triangle précédent.

La branche de courbe OA, qui s'étend de 0 à 100 grammes au litre correspond à la solubilité définitive de l'hydroxyde dans les solutions diluées de sulfate de magnésium avec lesquelles il est en équilibre.

La branche de courbe BC, indique quelle est la composition de la solution qui est en équilibre avec l'oxysulfate.

Entre A et B, région intermédiaire où précipite un mélange des deux corps en proportions variables.

Si nous portons en D la solubilité de la magnésie γ à 80° dans une solution à 500 grammes d'heptahydrate au litre,

nous voyons que ce point se trouve sur le prolongement de la branche OA. Par conséquent, la solubilité de la magnésie γ est égale à la solubilité définitive de la magnésie β , seulement la magnésie γ moins réactive est stable en présence de solutions plus concentrées.

Il est probable que la différence essentielle que présentent ces deux variétés consiste uniquement en la propriété que possède seule la magnésie β de se transformer à nouveau en magnésie soluble au contact d'une solution concentrée de sulfate.

H) Conclusion.

En résumé, l'hydroxyde de magnésium séché n'a pas les mêmes réactions sur les solutions de sulfate de magnésium que l'oxyde. Il s'y dissout peu, et lorsqu'il a atteint sa saturation, la solubilité ne change plus.

Nous n'avons pas pu obtenir d'oxysulfate avec ce produit.

Par contre, l'hydroxyde fraîchement précipité par la soude et qui n'a pas été séché se redissout dans les solutions de sulfate de magnésium, d'une façon tout à fait comparable à celle de l'oxyde, bien que sa solubilité soit un peu moins grande.

Les précipités obtenus en introduisant de la soude dans différentes solutions de sulfate de magnésium avaient la composition suivante :

Concentrations supérieures à 300 g./litre : Oxysulfate de magnésium : SO_4Mg , 3 MgO , 11 H_2O .

Concentrations inférieures à 100 g./litre : Hydroxyde de magnésium $(\text{HO})^2\text{Mg}$.

Concentrations intermédiaires : Mélange des deux corps précédents.

CHAPITRE III

DISSOLUTION DU MAGNÉSIUM EN POUDRE DANS LES SOLUTIONS DE SULFATE DE MAGNESIUM

Lemoine (28) avait observé qu'en introduisant du magnésium en poudre fine dans des solutions de sels de magnésium, « il se produisait aussitôt un abondant dégagement gazeux tandis que les grains métalliques disparaissaient et qu'il apparaissait peu à peu un précipité blanc ».

Nous avons repris cette action du magnésium dans le cas particulier des solutions de sulfate de magnésium. Nous avons étudié :

1° la vitesse du dégagement gazeux en fonction de la concentration de la solution de sulfate ;

2° la composition du précipité obtenu dans les différentes solutions en fonction de la concentration de sulfate.

A) *Mode opératoire.*

Le magnésium employé était du magnésium très pur, qui nous avait été aimablement envoyé par M. le Professeur Chaudron. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements.

La réaction étant très vive à chaud, nous avons opéré à la température de 25°.

Un ballon B débouche sur la cuve à eau par l'intermédiaire d'une soupape à mercure et d'un long tube de caoutchouc qui permet l'agitation du ballon, indispensable pour que le magnésium ne se recouvre pas d'une couche de précipité qui peut arrêter son action. Le volume d'hydrogène

était lu sur une éprouvette graduée à des intervalles de temps réguliers *.

Dans ces expériences, cinq appareils identiques fonctionnaient en même temps.

B) *Etude du dégagement d'hydrogène en fonction du temps.*

Dans ces expériences :

La température de l'expérience était 25° ;

Le poids de magnésium est toujours le même : 200 mg. ;

Ce magnésium est du magnésium Chaudron, réduit en fine limaille ;

Le volume de solution de sulfate était 100 cc. ;

La pression atmosphérique moyenne, durant le cours de ces expériences, était 77 cm. de mercure ;

Seules variaient les concentrations de la solution de sulfate qui étaient : 100, 200, 300, 400, 500, 600 grammes d'heptahydrate au litre.

D'après le poids de magnésium employé, le calcul indique que le volume maximum d'hydrogène dégagé doit être 184 cc. dans les conditions normales de température et de pression.

C'est ce que nous avons trouvé dans tous les cas. Mais les temps nécessaires pour obtenir le dégagement total étaient si différents pour les diverses concentrations des solutions de sulfate que nous n'avons pu porter sur un même graphique toutes les courbes représentant le dégagement d'hydrogène en fonction du temps.

Aussi avons-nous porté en abscisses les logarithmes des temps (exprimés en minutes) et en ordonnées le volume d'hydrogène dégagé en cc.

Les résultats sont portés sur le tableau et la courbe XVI.

* Le volume d'hydrogène est mesuré sur la cuve à eau, à la température du laboratoire ; ce volume est ramené par le calcul à 0° et à la pression normale, en tenant compte de la tension de vapeur d'eau et de la hauteur de la colonne d'eau qui est au-dessus du niveau de la cuve.

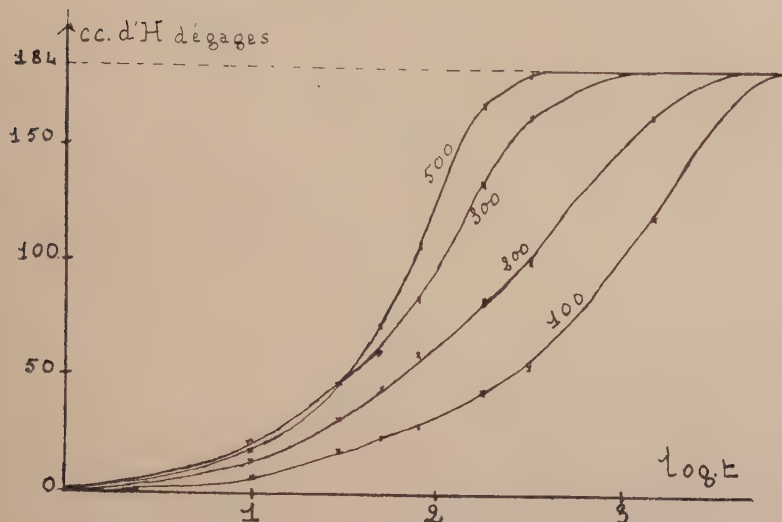
TABLEAU XVI

Temps	log. t	Volume d'hydrogène dégagé en centimètres cubes					
		100 g/l	200 g/l	300 g/l	400 g/l	500 g/l	600 g/l
10 min.	1	7	14	21	25	18	20
20	1,30	14	24	32	46	33	36
30	1,48	22	32	46	60	46	52
40	1,60	23	40	54	70	60	68
50	1,70	25	46	61	80	72	81
60	1,78	26	53	70	90	84	92
80	1,90	29	61	85	109	108	115
100	2	32	68	99	123	125	134
120	2,08	36	75	110	131	139	148
180	2,25	45	85	135	154	170	176
240	2,38	47	95	152	169	176	184
300	2,48	55	103	164	179	184	184
1440	3,16	121	165	184	184	184	184
7200	3,86	184	184	184	184	184	184

Les courbes correspondant aux solutions à 400 et à 600 grammes au litre n'ont pas été représentées sur le graphique car elles étaient trop rapprochées de la courbe à 500 grammes au litre et elles se plaçaient normalement par rapport à celle-ci.

COURBES XVI

*Etude du dégagement d'hydrogène
provoqué par action du magnésium en poudre
sur les solutions de sulfate de magnésium*



Ces courbes montrent que la vitesse d'attaque augmente avec la concentration ; l'attaque est complète après 4 heures pour les solutions à 600 grammes au litre et elle ne l'est qu'après 5 jours pour la solution la plus diluée à 100 grammes d'heptahydrate au litre. Mais dans tous les cas le volume d'hydrogène dégagé correspond à la quantité de magnésium introduite.

La concentration de la solution de sulfate influe donc seulement sur la vitesse d'attaque du magnésium et non sur la réaction elle-même.

Cependant, en observant la première ligne du tableau XVI, on voit que la vitesse initiale de la réaction ne varie pas d'une façon continue avec la concentration de la solution : pour les solutions diluées, elle croît avec la concentration, elle passe par un maximum pour la solution contenant 400 grammes d'heptahydrate au litre, puis diminue

brusquement pour les solutions à 500 et 600 grammes au litre.

Au bout d'une heure environ, le volume d'hydrogène dégagé par ces solutions concentrées rattrape le volume dégagé par la solution à 400 grammes au litre et le dépasse rapidement.

Ces expériences ont été recommencées plusieurs fois et ont toujours présenté ce même phénomène dont nous donnerons une explication à la fin du chapitre.

C) Etude des précipités obtenus en attaquant le magnésium par des solutions de sulfate de magnésium.

En observant les différentes solutions, on constatait des différences appréciables entre l'aspect des solutions diluées et celui des solutions concentrées.

Dans les solutions de concentrations inférieures à 400 grammes au litre, les grains noirs de magnésium disparaissaient et étaient remplacés presque immédiatement par des grains blancs, lourds, qui tombaient au fond du ballon.

Dans les solutions concentrées, au contraire, le magnésium se dissout et ce n'est qu'une heure après, environ, qu'apparaît dans la solution limpide un précipité blanc, gélatineux et floconneux qui reste en suspension dans la solution.

Lorsque le dégagement gazeux était terminé, on laissait reposer quinze jours pour être sûr que l'équilibre était bien établi entre le précipité et la solution. Puis on filtrait à la trompe et on analysait la solution, le précipité non essoré et le précipité essoré à la presse, l'ion SO^3 à l'état de sulfate de baryum et le magnésium à l'état de pyrophosphate.

Dans ces expériences :

La température est celle du laboratoire ;

Le magnésium est du magnésium Chaudron réduit en fine limaille ;

Le poids de magnésium employé est toujours 200 mg. ;

Le volume de solution de sulfate est 100 cc., ce qui cor-

respond à un grand excès par rapport au poids de magnésium de façon que la concentration de la solution puisse être considérée comme constante durant tout le temps des opérations.

Seule, variait la concentration de la solution de sulfate qui était : 100, 200, 300, 400, 450, 500, 600 et 700 grammes d'heptahydrate au litre.

Les résultats sont reportés sur le tableau et le triangle XVII.

TABLEAU XVII

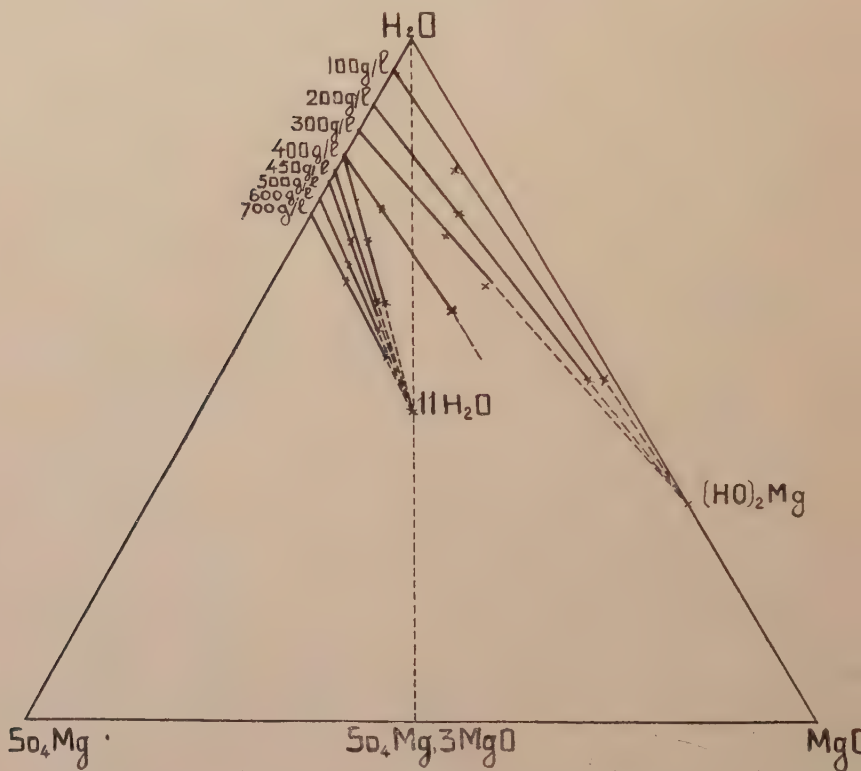
Concentration de la solution de sulfate	Solution		Mélange		Précipité	
	SO ⁴ Mg %	SO ⁴ Mg %	MgO %	SO ⁴ Mg %	MgO %	
100 g./litre	4,8	2,1	28,0	0,9	56,9	
200 g./litre	8,7	4,3	30,0	2,0	55,1	
300 g./litre	12,8	7,1	24,9	4,8	45,3	
400 g./litre (1°)	16,8	12,6	20,1	10,9	35,1	
400 g./litre (2°)	16,8	21,2	12,1	24,1	17,3	
450 g./litre	19,0	22,0	9,4	25,2	19,4	
500 g./litre	20,3	24,1	12,8	25,3	18,7	
600 g./litre	23,1	24,8	9,0	25,6	16,4	
700 g./litre	25,5	26,0	10,1	27,18	14,23	

Sur le graphique XVII il a été porté respectivement sur les trois axes de coordonnées MgO %, SO⁴Mg %, et H²O %.

On voit que malgré un essorage énergique du précipité, le point de rencontre des droites, qui donne la composition de l'oxysulfate obtenu nécessite une extrapolation importante.

COURBES XVII

*Composition des précipités que l'on obtient
par attaque du magnésium
par les solutions de sulfate de magnésium*



Ce triangle a une allure tout à fait comparable à celle des autres diagrammes obtenus au cours des chapitres précédents, relatifs à la magnésie calcinée et à l'hydroxyde de magnésium précipité par la soude.

Lorsqu'on introduit à froid du magnésium en poudre dans les solutions de sulfate de magnésium, on obtient les produits suivants :

Dans les solutions de concentrations supérieures ou égales à 450 grammes au litre : oxysulfate de magnésium : $\text{SO}_4\text{Mg}, 3 \text{MgO}, 11 \text{H}_2\text{O}$;

Dans les solutions de concentrations inférieures ou égales à 300 g./litre : hydroxyde de magnésium ;

Dans les solutions de concentrations intermédiaires, précipite un mélange des deux corps précédents dans des proportions variables.

Ces trois régions ont sensiblement les mêmes limites que les régions obtenues avec l'oxyde de magnésium calciné de l'hydroxyde à 800°, dans des solutions de sulfate de magnésium à la température de 80°.

Lorsqu'on incorporait à 80° de la soude aux solutions de sulfate de magnésium, la région de stabilité de l'oxysulfate était beaucoup plus vaste et s'étendait jusqu'à 300 g./litre. La région de stabilité de l'hydroxyde, par conséquent, était beaucoup plus réduite.

D) *Etude de la basicité de la solution restant après filtration du précipité.*

Après la filtration du précipité, la basicité de la solution restante a été dosée volumétriquement au moyen d'acide sulfurique centinormal, en présence de phtaléine du phénol.

Les résultats sont reportés sur le tableau et les courbes XVIII qui portent en abscisses la concentration de la solution de sulfate et en ordonnées le nombre de molécules de magnésie dissoutes au litre.

Nous avons comparé ce graphique aux courbes X qui donnaient la basicité de la solution restant après la filtration des précipités, lorsqu'on avait incorporé de la magnésie calcinée de l'hydroxyde à 800° dans les solutions de sulfate de magnésium.

Les premières branches de courbe indiquent la solubilité de la magnésie ρ , dans les solutions de sulfate de magnésium. La courbe AB est relative à la température de 25°, la courbe X correspondant à la température de 80°. Ces deux courbes ont bien la même allure : la solubilité à 25° se place au-dessous de la solubilité à 80°, ce qui est normal.

Les dernières branches de la courbe, qui indiquent la

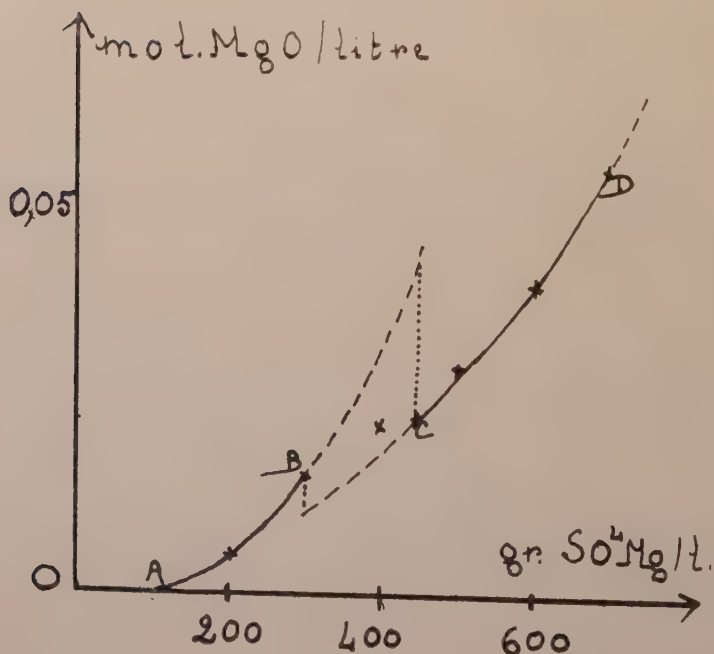
concentration de la solution en magnésie qui est en équilibre avec l'oxysulfate, se superposent. Par conséquent cet équilibre est indépendant de la température, dans l'intervalle étudié.

TABEAU XVIII

Concentration de la solution de sulfate	Molécules de magnésie dissoute au litre
100 g./litre	0
200 g./litre	0,0005
300 g./litre	0,0015
400 g./litre	0,0019
450 g./litre	0,0022
500 g./litre	0,0029
600 g./litre	0,0040
700 g./litre	0,0055

COURBES XVIII

*Basicité de la solution restant après filtration
du précipité*



Comme dans les cas précédents, cette courbe détermine trois régions distinctes qui contrôlent les résultats du diagramme XVII.

E) *Hypothèses pour expliquer les faits précédents.*

Il est probable qu'en présence de sulfate de magnésium le magnésium s'oxyde au contact de l'eau en provoquant un dégagement d'hydrogène.

Puisque ce dégagement d'hydrogène est quantitatif, quelle que soit la concentration de la solution de sulfate, cela fait supposer que le sulfate de magnésium favorise la réaction par une simple action de présence, et influe, non sur la réaction elle-même, mais seulement sur la vitesse de cette réaction.

La magnésie produite au contact de l'eau doit être de la magnésie α très réactive, mais très instable à froid dans les solutions diluées. Les courbes VII nous ont montré en effet qu'un brusque refroidissement provoquait la polymérisation immédiate de magnésie α en magnésie β .

A la température de nos expériences, par conséquent, la magnésie β précipite très vite dans les solutions diluées ce qui permet une nouvelle dissolution du magnésium.

Dans les solutions concentrées au contraire, l'état stable est l'oxysulfate dont la formation est favorisée par une élévation de température. Donc, à froid, la magnésie α reste dissoute un certain temps en attendant la précipitation du sulfate basique. C'est ce qui explique le retard signalé plus haut qui se produit au début de l'attaque de ces solutions qui est rattrapé à partir du moment où la précipitation de l'oxysulfate permet la dissolution d'une nouvelle quantité de magnésium.

F) *Conclusion.*

En résumé le magnésium attaque les solutions de sulfate de magnésium avec dégagement d'hydrogène. Le ma-

gnésium paraît se dissoudre car il est transformé en magnésie α soluble dans les solutions de sulfate de magnésium. Mais cette magnésie α est instable et se transforme en oxy-sulfate dans les solutions concentrées ou se polymérise sous forme de magnésie β dans les solutions diluées.

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE L'OXYSULFATE OBTENU

Nous avons préparé une assez grande quantité de l'oxysulfate SO^4Mg , 3 MgO , $11 \text{ H}^2\text{O}$, et étudié l'action de quelques réactifs sur ce produit.

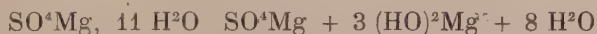
A) *Influence de l'eau froide et de l'eau bouillante.*

On a mis 1 gramme de sulfate basique fraîchement préparé dans 100 cc. d'eau distillée froide.

Au bout d'un mois, le précipité a été filtré, bien lavé à l'eau froide, séché à l'étuve à 100° puis analysé. Il ne contenait rigoureusement plus de SO^3 et la proportion de magnésium correspondait exactement à la composition de l'hydroxyde de magnésium.

La solution a été évaporée à sec dans une capsule tarée. Le résidu a été porté au rouge sombre et pesé. Il pesait 280 mg. soit 28 % du poids de l'oxysulfate introduit dans l'eau au début de l'expérience. Or, l'oxysulfate contient théoriquement 27,5 % de sulfate de magnésium anhydre. *Tout le sulfate de magnésium et lui seul se trouve donc en solution.*

Il y a eu hydrolyse de l'oxysulfate au contact de l'eau froide qui peut être représentée par la réaction :



Sur le filtre reste l'hydroxyde de magnésium insoluble, tandis que le sulfate se dissout et est entraîné par l'eau.

L'action de l'eau bouillante est la même mais beaucoup plus rapide : au bout de deux heures d'ébullition, et après

un lavage abondant à l'eau bouillante, on trouve tous les résultats qui viennent d'être relatés dans le cas de l'eau froide.

Nous retrouverons des résultats un peu analogues dans l'étude de l'attaque des ciments magnésiens.

B) Influence d'une solution de sulfate diluée.

Nous avons préparé de l'oxysulfate de magnésium à 80°, dans une solution de sulfate de magnésium à 600 grammes au litre. Le précipité a été filtré, essoré et divisé en deux parties : la première partie a servi à l'analyse du produit par le sulfate de baryum et le pyrophosphate de magnésium.

La seconde portion a été immédiatement remise dans une solution de sulfate de magnésium à 200 grammes d'heptahydrate au litre, préalablement portée à 90°. Elle a été remise 15 jours à l'étuve puis analysée au bout de ce temps.

Le produit obtenu était plus riche en magnésie que celui qui avait été primitivement préparé dans la solution à 600 grammes au litre. Néanmoins, on n'obtenait pas de l'hydroxyde pur, comme lorsqu'on mettait directement de la magnésie dans une même solution de sulfate, pendant le même temps. Le précipité contenait encore 10 % de SO^3 . L'oxysulfate n'avait été que partiellement hydrolysé par la solution de concentration inférieure à celle dans laquelle il avait pris naissance.

C) Influence d'une solution de sulfate de magnésium concentrée.

Nous avons attaqué à 80° de la magnésie calcinée par une solution de sulfate de magnésium à 200 grammes au litre. Au bout de 15 jours le précipité a été filtré, essoré, puis séparé en deux portions. La première était destinée à l'analyse. Nous savions déjà que nous ne devions pas obtenir de l'oxysulfate, mais un corps extrêmement riche en magnésie hydratée (92,1 % dans ce cas particulier).

La seconde portion a été remise immédiatement dans une solution de sulfate de magnésium à 600 grammes au litre préalablement portée à 80°, puis laissée 15 jours à l'étuve.

Au bout de quinze jours, le précipité essoré et analysé avait la même composition que s'il avait été préparé directement par attaque de l'oxyde de magnésium par une solution de sulfate à 600 grammes d'heptahydrate au litre. Il avait par conséquent pour composition :



Dans ces conditions, l'hydroxyde de magnésium qui s'était formé pouvait se redissoudre dans une solution de sulfate de magnésium plus concentrée que celle où il avait pris naissance. Mais, si le précipité a été lavé et séché à l'étuve à 100°, on obtient de la magnésie qui ne se redissout plus dans les solutions concentrées de sulfate de magnésium.

Bien qu'ayant la même composition centésimale, l'hydroxyde de magnésium humide qui se trouve dans la solution doit être sous une forme allotropique différente de celle de l'hydroxyde séché et en poudre. En effet, le premier réagit sur les solutions concentrées de sulfate de magnésium de la même manière que la magnésie calcinée, tandis que le second ne se dissout pas dans ces solutions.

Nous retrouvons ici les deux variétés de magnésie signalées au cours des chapitres précédents : la magnésie humide est la magnésie β susceptible de se redissoudre sous forme de magnésie : la magnésie séchée est la magnésie qui ne peut plus se transformer en magnésie α .

D) Influence d'une solution de chlorure de magnésium.

Nous avons essayé d'attaquer du sulfate basique par une solution de chlorure de magnésium. L'oxysulfate s'est très bien dissous dans une solution bouillante qui contenait 400 grammes d'hexahydrate de chlorure au litre.

Nous avons alors comparé la dissolution de la magnésie

calcinée et celle de l'oxysulfate de magnésium dans une même solution de chlorure de magnésium.

Dans ces expériences :

La température était celle du bain-marie.

La concentration de la solution de chlorure était 400 grammes d'hexahydrate au litre.

Le volume de la solution était 20 cc.

La magnésie était calcinée du carbonate à 500°, donc très réactive. On en introduisait 200 mg.

Dans le cas de la dissolution du sulfate basique on en introduisait 700 mg., ce qui correspondait approximativement au même nombre de molécules basiques.

On mettait la magnésie ou l'oxysulfate, suivant les cas, dans la solution de chlorure préalablement portée à 100°, et le tout était mis au bain-marie. Au bout d'un temps déterminé, mesuré au compte-secondes, on filtrait très rapidement à la trompe et on dosait la quantité de magnésie dissoute dans la solution au moyen d'acide sulfurique décinormal en présence de phtaléine du phénol.

Le tableau et les courbes XIX indiquent le nombre de molécules basiques dissoutes dans un litre de solution de chlorure.

TABLEAU XIX

Temps de contact. . . Molécules de magnésie dissoute au litre

	Magnésie	Oxysulfate
15 secondes	0,145	0,092
30 secondes	0,131	0,089
1 minute	0,098	0,070
2 minutes	0,080	0,057
5 minutes	0,040	0,020

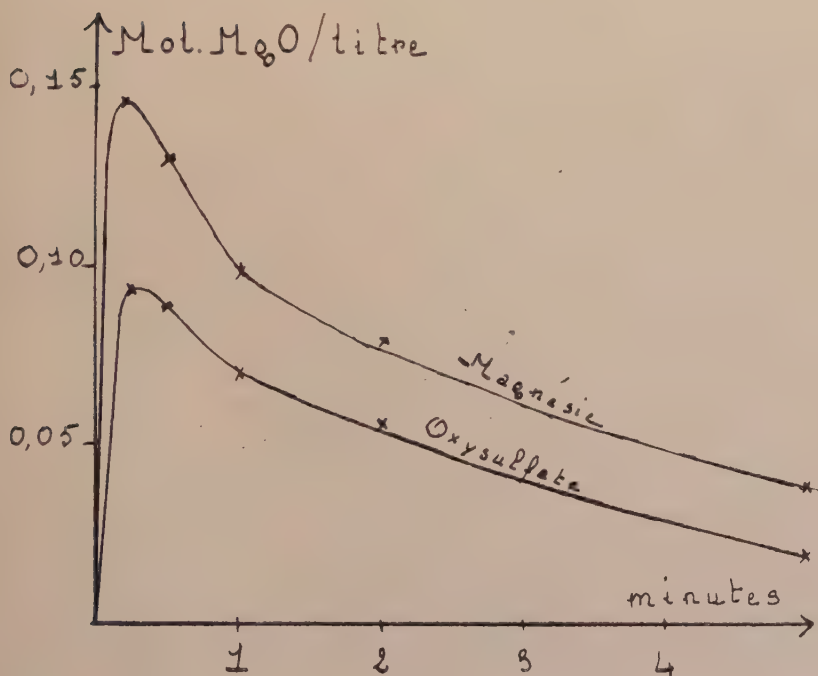
Bien que ces courbes ne se superposent pas exactement, on voit tout de suite qu'elles ont la même allure. Le sulfate

basique se dissout absolument de la même façon que la magnésie calcinée dans les solutions de chlorure de magnésium.

Il semble donc que les solutions de chlorure de magnésium hydrolysent le sulfate basique tout comme l'eau. La magnésie ainsi formée se dissout dans la solution de chlorure pour reprécipiter ensuite sous forme de chlorure basique. Les temps mis pour atteindre cette solubilité maximum dans les deux cas étant du même ordre de grandeur, cette décomposition de l'oxysulfate doit être instantanée puisqu'elle ne retarde pas la dissolution de la magnésie.

COURBE XIX

*Attaque de l'oxysulfate par une solution
de chlorure de magnésium*



E) *Déshydratation.*

On a essayé de déshydrater ce corps par la chaleur ou dans le vide sec.

Lorsqu'on met le corps SO^4Mg , 3 MgO , 11 H^2O dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant, il perd 3 molécules d'eau en 24 heures. Il ne change plus de poids par la suite. On obtient donc par conséquent, dans ces conditions, le composé SO^4Mg , 3 MgO , 8 H^2O .

Si l'on remet maintenant ce nouveau corps dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, il reprend du poids pendant trois jours environ, puis il ne varie plus. Il devient un peu plus hydraté que le composé primitif. On retrouve le composé à 11 H^2O contenant un peu d'humidité superficielle.

Dans une autre expérience, l'oxysulfate a été porté successivement à 100° , 150° , 200° , jusqu'à poids constant.

A 100° , la perte de poids est exactement la même que dans le vide sec, et nous retrouvons le corps à 8 molécules d'eau.

A 150° , la perte de poids est plus importante, mais l'analyse montre que cette diminution de poids est due uniquement à une perte d'eau. Le composé répond maintenant à la formule : SO^4Mg , 3 MgO , 5 H^2O .

A 200° enfin, le corps a la même composition qu'à 150° , car son poids ne se modifie nullement entre 150° et 200° .

Ces expériences montrent que cet oxysulfate ne se comporte pas comme un simple mélange de sulfate de magnésium et de magnésie. En effet, à 100° par exemple, le sulfate de magnésium ne contient plus que deux molécules d'eau. En supposant que la magnésie soit à l'état d'hydroxyde, le mélange devrait contenir au maximum 5 molécules d'eau. Or, l'oxysulfate à cette température en contient encore 8. Il s'agit donc d'une combinaison bien définie ayant des propriétés différentes de ses constituants.

F) *Influence de l'anhydride carbonique.*

L'oxysulfate a été laissé plusieurs jours dans une atmosphère d'anhydride carbonique grâce au dispositif représenté figure 3.

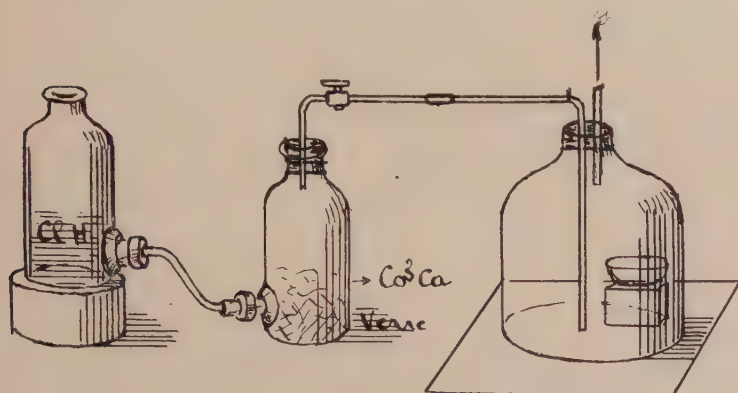


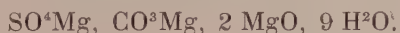
Figure 3

Le courant de CO^2 passait 4 ou 5 heures, puis, lorsque la cloche était bien pleine d'anhydride carbonique et que tout l'air en était chassé, on la fermait par un bon bouchon de caoutchouc.

Le précipité était pesé régulièrement tous les jours, puis remis sous la cloche. A chaque opération, on faisait passer le courant d'anhydride carbonique quelques heures.

Le précipité commençait par augmenter de poids, puis il reperdait ce poids qu'il avait pris et revenait à peu près à son poids initial, ce qui pouvait faire supposer que la composition du corps n'avait pas varié. En réalité, l'analyse nous a montré que l'oxysulfate s'était d'abord carbonaté, puis, dans une seconde phase, avait perdu une partie de son eau, et ces deux poids se trouvaient sensiblement égaux par hasard.

Ce nouveau corps contenait 9,8 % de CO^2 , lorsqu'il était arrivé à poids constant et répondait à la formule :



G) *Conclusion.*

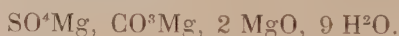
Le sulfate basique de magnésium SO^4Mg , 3 MgO , $11 \text{ H}^3\text{O}$ est hydrolysé par l'eau qui le décompose en hydroxyde de magnésium insoluble et en sulfate de magnésium soluble qui est entraîné par l'eau. -

Il est partiellement hydrolysé par une solution de sulfate de magnésium de concentration inférieure à celle dans laquelle il a pris naissance.

Une solution de chlorure de magnésium le décompose immédiatement en ses éléments : elle dissout la magnésie formée et le fait reprécipiter ensuite sous forme d'oxychlorure.

Dans le vide sec et à 100° , l'oxysulfate perd 3 molécules d'eau. A 150° ou 200° , il perd 6 molécules d'eau sans être décomposé d'autre part.

Enfin, ce corps se carbonate dans une atmosphère d'anhydride carbonique, avec une perte d'eau. Lorsqu'il est arrivé à poids constant, on obtient le composé :



CHAPITRE V

RÉACTION ENTRE LES SOLUTIONS DE CARBONATE DE SODIUM ET LES SOLUTIONS DE SULFATE DE MAGNÉSIUM

Nous avons obtenu au chapitre précédent, par action de l'anhydride carbonique sur l'oxysulfate de magnésium, un sulfatocarbonate basique SO^4Mg , CO^3Mg , 2MgO , $9 \text{H}^2\text{O}$.

Mme Walter-Lévy (20) indique l'existence d'un autre sulfatocarbonate basique SO^4Mg , $2 \text{CO}^3\text{Mg}$, MgO , $7 \text{H}^2\text{O}$. Elle le prépare en introduisant à chaud des solutions de bicarbonate ou de carbonate de potassium dans des solutions de sulfate de magnésium. Rien ne précipite immédiatement, puis, au bout d'un certain temps d'ébullition, il précipite un corps répondant à la formule indiquée.

Il nous a semblé qu'il existait une analogie entre la dissolution de la magnésie et la dissolution du carbonate de magnésium dans les solutions de sulfate de magnésium.

Dans ce cas, on comprendrait que dans la formule du sulfate basique SO^4Mg , 3MgO , $11 \text{H}^2\text{O}$, une ou plusieurs molécules de magnésie puissent être remplacées par une ou plusieurs molécules de carbonate de magnésium, à un poids d'eau près.

Les deux composés signalés ci-dessus correspondraient au remplacement d'une ou deux molécules.

A) *Dissolution du carbonate de magnésium dans les solutions de sulfate de magnésium.*

Lorsqu'on fait tomber une goutte d'une solution de

sulfate de magnésium dans une solution de carbonate de sodium, il se forme instantanément un précipité que l'on ne peut pas faire disparaître. Au contraire, lorsqu'on fait tomber une goutte d'une solution de carbonate de sodium dans une solution de sulfate de magnésium, à l'endroit où la goutte tombe il se forme un précipité qui disparaît lorsqu'on agite la solution, ce qui indique que, tout comme la magnésie, le carbonate de magnésium est soluble dans les solutions de sulfate de magnésium. Cette dissolution n'est pas accompagnée d'un dégagement gazeux.

Au bout de quelques heures de tranquillité, un autre précipité se forme dans la solution. Celle-ci ne contient bientôt plus qu'une quantité infime de CO^2 .

Nous avons employé le dispositif suivant pour connaître la solubilité du carbonate de magnésium. Nous avons pris une solution de carbonate de sodium contenant 2 molécules au litre, et nous avons cherché le maximum à introduire dans une solution déterminée de sulfate de magnésium sans former de précipité persistant.

Dans un col droit de 150 cc., on introduit 50 cc. d'une solution de sulfate de magnésium de concentration connue. Puis, on fait tomber par petites portions, au moyen d'une burette, une solution contenant 2 molécules au litre de carbonate de sodium. Entre chaque portion, on bouche le flacon et l'on agite énergiquement. Lorsque le précipité ne disparaît plus, on note le volume de carbonate versé.

Dans ces expériences :

Le volume de solution de sulfate était toujours 50 cc. ;

La concentration de la solution de carbonate était constante et égale à 2 molécules au litre ;

La température des expériences était celle du laboratoire ;

Seules variaient les concentrations de la solution de sulfate qui étaient 100, 200, 300, 400, 500 et 600 grammes d'heptahydrate au litre.

Les résultats sont reportés sur le tableau XX et la courbe XX.

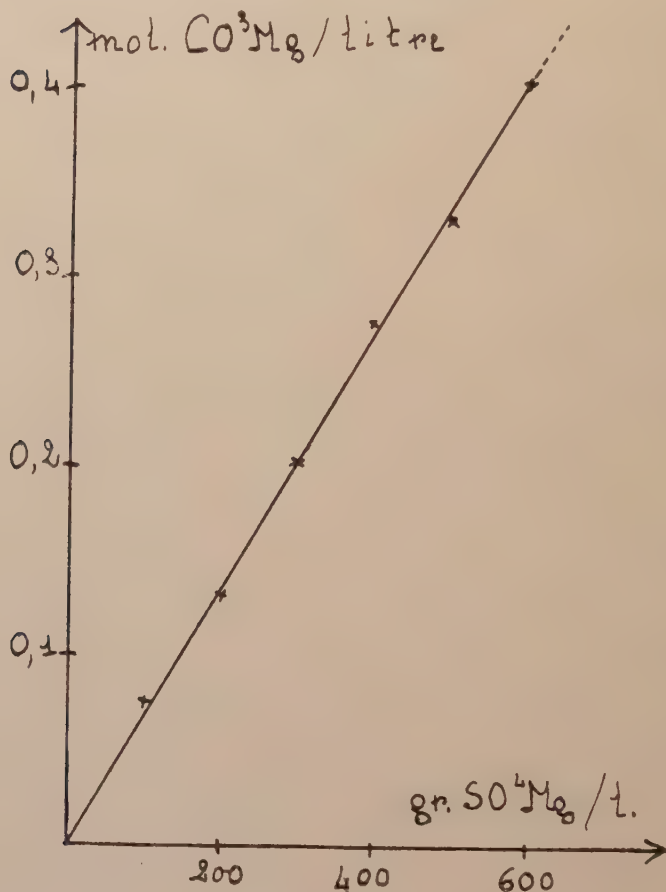
Sur cette courbe, on a porté en abscisses la concentration de la solution de sulfate et en ordonnées le nombre de molécules de carbonate de magnésium dissous au litre.

TABLEAU XX

Concentration de la solution —	Molécules de CO ³ Mg/litre —	CO ³ Mg <u>SO⁴ Mg</u> —
100 g./litre	0,068	0,165
200 g./litre	0,132	0,164
300 g./litre	0,200	0,165
400 g./litre	0,268	0,164
500 g./litre	0,332	0,165
600 g./litre	0,400	0,165

COURBE XX

*Solubilité du carbonate de magnésium dans les solutions
de sulfate de magnésium*



On voit que la quantité de carbonate dissous est proportionnelle à la concentration de la solution de sulfate. Il y a donc similitude absolue entre la dissolution du carbonate de magnésium précipité par le carbonate de sodium et la dissolution de la magnésie précipitée par la soude. En effet, la courbe XIII relative à cette dissolution est aussi une droite.

A une température déterminée, il existe un rapport constant entre le nombre de molécules de carbonate dissous et le nombre de molécules de sulfate.

A 25°, ce rapport est égal à 0,165.

B) Méthode employée pour connaître la composition des précipités.

Nous avons essayé de préparer des sulfatocarbonates basiques dans lesquels une, deux ou trois molécules de magnésie seraient remplacées par le même nombre de molécules de carbonate de magnésium.

Pour cela, nous avons fait varier la basicité des solutions dans lesquelles précipitaient ces corps et nous avons introduit dans les solutions de sulfate de magnésium un mélange de soude et de carbonate de sodium dans les proportions moléculaires suivantes :

3 molécules de soude pour 1 de carbonate

1 molécule de soude pour 1 de carbonate

1 molécule de soude pour 3 de carbonate

Du carbonate neutre

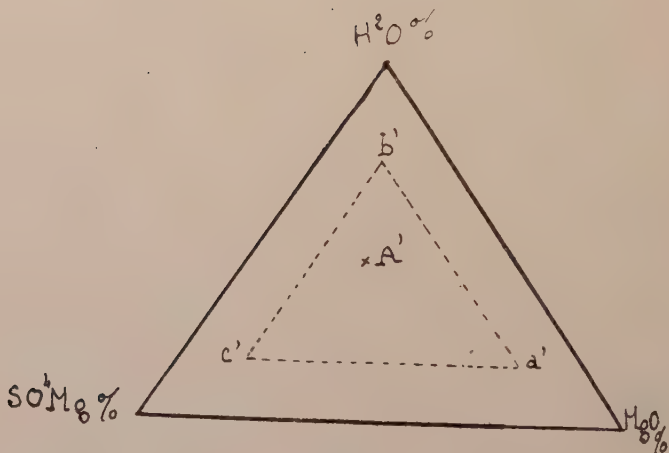
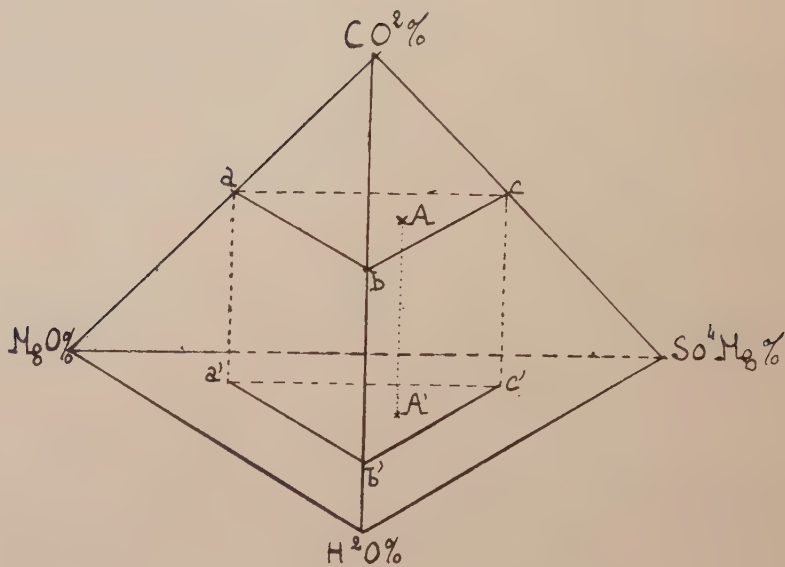
Du carbonate acide

Du carbonate acide traversé constamment par un courant d'anhydride carbonique.

Dans ces conditions, nous supposons qu'il devait précipiter suivant les cas un corps de plus en plus riche en carbonate et de moins en moins riche en magnésie.

Comme dans les cas précédents, ces corps ne pouvaient être ni lavés, ni séchés. Il fallait par conséquent trouver leur formule graphiquement.

Mais ces composés ayant un constituant de plus que dans le cas précédent, le triangle de Schreinemackers ne suffisait plus à en définir la composition. Nous avons généralisé cette méthode en portant nos résultats sur un tétraèdre équilatéral et en les projetant successivement sur les faces du tétraèdre.



Chaque sommet correspondait à l'un des constituants suivants : CO^2 , H^2O , SO^4Mg , MgO .

Soit A un point à l'intérieur du tétraèdre qui représente la composition d'un corps. Je fais passer par A un plan parallèle à la base qui coupe le tétraèdre en a , b , c . Le triangle équilatéral $a b c$ se projette en $a' b' c'$ sur la base.

On le dessine sur le triangle SO^+Mg , MgO , H^2O et c'est dans le triangle $a' b' c'$ que l'on peut trouver, au moyen des résultats d'analyse, la projection A' du point A sur la face choisie.

En répétant la même opération sur les quatre faces, on obtient les quatre projections du point A .

Deux de ces projections suffisent à trouver par le calcul la position de A dans l'espace. Les deux autres servent de contrôle.

En pratique, comme on introduit, non pas du carbonate de magnésium, mais du carbonate de sodium, l'arête qui correspond à H^2O n'indique pas la proportion d'eau seule, mais, par différence, le poids d'eau et de soude. Nous avons vérifié qu'à la limite, le précipité ne contenait plus de sodium par le procédé suivant : un poids connu de précipité, très bien essoré, était dissous dans un volume connu d'acide chlorhydrique normal. L'excès d'acide était dosé en retour par de la soude normale en présence de phthaléine du phénol.

La différence entre les volumes d'acide et de soude correspondait au nombre de molécules basiques contenues dans la solution. Nous avons dosé d'autre part les ions SO^+ et Mg dans le même précipité, ce qui nous a indiqué par différence le nombre de molécules de magnésie basique contenues dans la solution. Ce nombre s'est trouvé rigoureusement égal au nombre total de molécules basiques trouvé par la première expérience.

Donc toute la base contenue dans le précipité est de la magnésie et il n'y a pas de soude.

Par conséquent, le point qui correspond à la composition exacte du précipité indique la proportion d'eau contenue dans ce précipité.

C) *Etude de la composition des précipités obtenus.*

Les essais à l'ébullition ayant été amorcés par Mme Walter-Lévy, nous nous sommes limité à des essais à la température du laboratoire, soit 25° .

Dans tous les essais, le volume de solution de sulfate employé est toujours le même, 100 cc.

La solution de sulfate a toujours pour concentration 600 grammes d'heptahydrate au litre.

On introduisait un mélange de soude et de carbonate de sodium, et ce qui variait dans les différents essais, c'était le rapport moléculaire de la soude au carbonate, dans les proportions indiquées ci-dessus.

Pour chaque solution et chaque précipité, on analysait CO^2 gravimétriquement, MgO à l'état de pyrophosphate et SO^3 par le sulfate de baryum.

La méthode graphique qui vient d'être décrite nous a indiqué que, dans les deux premières solutions, il précipitait un mélange d'hydroxyde de magnésium et de carbonate de magnésium et dans tous les autres cas du carbonate de magnésium hydraté CO^3Mg , $3 \text{H}^2\text{O}$.

En aucun cas, le précipité ne contenait de SO^3 , ce qui présente une nouvelle analogie avec les premiers chapitres relatifs à la dissolution de la magnésie : à chaud on obtenait du sulfate basique, tout comme on obtient le sulfatocarbonate basique. Un brusque refroidissement provoquait la précipitation immédiate d'hydroxyde.

Dans ce cas encore, l'abaissement de température favorise la formation du carbonate et l'on obtient un produit tout à fait exempt de SO^3 .

D) *Conclusion.*

En résumé, le précipité obtenu par addition de carbonate de sodium dans les solutions de sulfate de magnésium se dissout provisoirement pour reprécipiter ensuite, à froid, sous forme de carbonate de magnésium hydraté CO^3Mg , $3 \text{H}^2\text{O}$ et à chaud sous forme de sulfatocarbonate basique de magnésium.

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE INDUSTRIELLE DES CEMENTS AU SULFATE DE MAGNÉSIUM

CHAPITRE VI

PRÉPARATION DES CEMENTS A L'OXYSULFATE

I — Généralités

Depuis longtemps déjà, on utilise comme liant industriel la masse solide obtenue en gâchant de la magnésie calcinée avec des solutions de chlorure de magnésium. Ce ciment magnésien a probablement été étudié par les usagers au fur et à mesure de leurs besoins. On trouve sur ce sujet quelques articles de revues et surtout des brevets (29, 30, 31, 32). Mais beaucoup de résultats sont peu nets et les opinions sont parfois contradictoires. Enfin, ces études ont été faites surtout dans des usines et la plupart n'ont pas été publiées. A notre connaissance, il n'existe que peu de travaux scientifiques sur ce sujet.

Nous avons jugé intéressant d'étudier systématiquement les ciments à l'oxysulfate de magnésium, en cherchant successivement l'influence sur ces ciments de la variation des différents facteurs qui peuvent agir sur eux dans la pratique. Cette étude peut permettre aux spécialistes de comparer ces résultats à ceux qu'ils connaissent déjà pour les

ciments à l'oxychlorure. D'autre part, elle peut indiquer l'intérêt qu'il y a dans certains cas à modifier l'un de ces facteurs pour obtenir le résultat désiré dans la pratique.

Ces études sont très longues. Certains résultats sont relatifs à des éprouvettes âgées de trois ans. Par conséquent, ce travail a dû être commencé avant que les résultats théoriques relatés précédemment n'aient été entièrement connus. Aussi quelques expériences ont-elles été mal dirigées. Il y a eu quelques tâtonnements que nous ne relaterons pas. Nous allons grouper les résultats obtenus, non par ordre chronologique, mais dans l'ordre le plus logique possible, en essayant, quand nous le pourrons, d'expliquer les résultats industriels à la lumière des résultats théoriques obtenus dans la première partie.

II — Produits employés et mode opératoire

Dans toute la partie théorique de ce travail, nous avons opéré sur des produits aussi purs que possible. Dans cette partie, au contraire, nous avons voulu nous placer dans le cas de la pratique. Nous avons donc employé les mêmes produits que ceux dont se servent les industriels dans leurs fabrications. Ces produits ne sont par conséquent pas purs et surtout n'ont pas des propriétés constantes. Des livraisons différentes nous ont fourni des produits qui n'ont ni la même composition chimique, ni les mêmes propriétés physiques : la couleur, la densité varient d'un produit à l'autre, ce qui complique beaucoup cette étude.

Aussi, commencerons-nous par étudier l'influence de ces différentes impuretés sur les qualités des ciments. Pour cela, nous avons fait des éprouvettes dans lesquelles nous avons introduit à dessein des quantités déterminées de ces impuretés.

A) Impuretés du sulfate de magnésium industriel.

Le sulfate de magnésium employé était du sulfate industriel très sale, purifié par une cristallisation.

Après cette cristallisation, il contenait en moyenne 95 % d'heptahydrate et 4 % de chlorures de magnésium et de sodium. Il ne contenait pas de sels de calcium. Ses solutions rougissaient la phaléine du phénol. Elles contenaient donc un léger excès de magnésie par rapport aux anions.

1°) *Influence du chlorure.*

Certains industriels prétendent que des traces de sulfate dans leurs solutions de chlorure nuisent aux qualités de leurs ciments.

Nous avons mélangé intentionnellement des solutions de chlorure et de sulfate de magnésium dans des proportions déterminées, mais de façon telle que la quantité de cathion magnésium soit constante et cela jusqu'à des proportions équimoléculaires des deux sels.

La présence de faibles quantités de chlorure de magnésium ne modifie pas la qualité du ciment. L'augmentation de la proportion de chlorure diminue légèrement le retrait et ne change pas la dureté. Pour les grandes quantités de chlorure, l'hygroscopicité augmente. Il n'y a donc pas lieu pratiquement de chercher à supprimer le chlorure qui se trouve dans le sulfate de magnésium industriel pourvu que ces quantités de chlorure ne dépassent pas 10 %.

2°) *Sels de calcium.*

Le sulfate de calcium étant très peu soluble, il ne peut pas s'en trouver dans les solutions de sulfate de magnésium ce qui est un avantage sur les solutions de chlorure, car nous verrons plus loin que les sels de calcium en trop grande quantité empêchent la prise du ciment.

3°) *Sels de sodium.*

Pratiquement, nous n'en avons jamais trouvé plus de 2 à 3 % ; au degré de précision de nos mesures nous n'avons pas trouvé d'influence.

B) Impuretés de la magnésie industrielle.

La qualité de la magnésie varie beaucoup d'une livraison à l'autre ; de plus, dans la pratique, elle se carbonate et s'hydrate à l'air en attendant l'emploi. A chaque livraison la magnésie était analysée, puis mise dans de grands bocaux avec des bouchons paraffinés pour que sa composition ne se modifie plus.

Voici une moyenne des analyses faites sur ces différentes magnésies.

MgO	87	%
CO ²	6,6	%
CaO	1,8	%
Al ² O ³ + Fe ² O ³	1	%
Humidité	3,6	%

1°) Influence du carbonate de magnésium

La magnésie contient toujours un peu de carbonate, qui provient d'une cuisson pas assez prolongée ou qui se forme peu à peu au contact de l'air. Nous étudierons ultérieurement les qualités d'un ciment magnésien dans lequel on introduit intentionnellement des quantités importantes de carbonate de magnésium et l'on verra que la présence de ce corps, s'il ne dépasse pas 50 % en volumes, n'est pas nuisible, au contraire.

Comme la présence de carbonate ne nuit pas aux qualités du ciment, nous avons pensé d'abord que le carbonate contribuait peut-être à la prise du ciment par formation de sulfatocarbonates basiques. Mais nous avons montré au chapitre précédent que ces corps ne se forment pas à froid, même en présence de solutions de sulfate de magnésium très concentrées. Comme d'autre part, l'expérience montre que des ciments faits avec du carbonate seul, sans magnésie ne fait pas prise, c'est que le carbonate de magnésium agit simplement comme matière de remplissage : d'autre part, les proportions de solution et de magnésie nécessaires pour former une pâte qui puisse se mouler sont tou-

jours tellés qu'il y a un grand excès de magnésie qui sert de matière de remplissage. Aussi la présence du carbonate ne nuira pas tant qu'il laissera subsister des quantités de magnésie suffisantes pour faire l'oxysulfate. Le calcul montre alors que la magnésie peut théoriquement contenir 85 % de magnésie carbonatée. Aussi pratiquement, une magnésie contenant 10 % de CO^2 , ce qui est le maximum que nous ayons trouvé dans les magnésies livrées peut-elle être employée sans inconvénient.

2°) *Influence de l'hydroxyde*

Nous savons que l'hydroxyde de magnésium sous sa forme courante n'est pas attaqué par les solutions de sulfate de magnésium. En effet, un ciment gâché uniquement avec de l'hydroxyde de magnésium ne fait pas prise. Mais, tout comme pour le carbonate, une petite quantité d'hydroxyde sert de matière de remplissage, à condition qu'il reste suffisamment d'oxyde de magnésium actif, c'est-à-dire faisant prise. Naturellement, il faudra veiller, si l'on ajoute encore d'autres matières de remplissage, à ce que la quantité de magnésie calcinée reste suffisante.

3°) *Influence des oxydes métalliques.*

La chaux vive a une influence désastreuse sur la prise du ciment. En effet, au contact de l'eau, elle se délite et se transforme en chaux éteinte avec dégagement de chaleur.

Elle se dilate pendant la prise, et dès que le ciment est pris, *il présente déjà de nombreuses craquelures*. La présence de 10 % en poids de chaux vive suffit à ce que le ciment se casse de lui-même en quelques jours et soit inutilisable.

Aussi la chaux vive est-elle à proscrire autant que possible de la magnésie destinée à faire des ciments. Mais, il s'agit naturellement ici de *chaux vive*. Tout sel de calcium insoluble et sans action chimique sur le sulfate de magnésium pourra exister dans la magnésie en petites pro-

portions sans avoir d'effet nuisible ; il servira simplement de matière de remplissage ; c'est le cas du carbonate de calcium. Si donc, on veut analyser une magnésie industrielle il ne faut pas doser la chaux totale, mais la chaux libre. Par exemple, on pourra délayer la prise d'essai dans l'eau bien bouillie, filtrer et analyser la chaux dans le filtrat.

L'oxyde de fer et l'alumine sont en si faibles quantités dans les magnésies que nous avons eues entre les mains, que leur action est négligeable ; elles n'agissent que comme matière de remplissage.

4°) Influence de la température de calcination de la magnésie.

Nous avons vu dans le premier chapitre quelle influence avait la préparation de la magnésie calcinée sur ses réactions avec le sulfate de magnésium. Or, nous ne pouvons pas savoir à quelle température a été calcinée la magnésie industrielle que l'on vend, ni le temps de calcination de ce produit. Il est évident que, dans la pratique, cette température ne peut pas être rigoureusement constante d'une livraison à l'autre, et ce doit être là l'une des causes qui donnent à deux magnésies de même composition chimique des propriétés différentes.

De plus les gisements de magnésie donnent aussi des produits tout à fait dissemblables. Nous nous sommes procuré de la magnésie brute, telle qu'on la trouve dans la terre. Certains morceaux de minerai étaient tendres, d'autres durs, et il nous a été impossible de les différencier par l'analyse chimique. Après calcination, à une même température de ces deux échantillons, nous avons obtenu deux magnésies qui ont donné des ciments dont les propriétés mécaniques étaient très différentes.

Aussi, il semble que le seul cahier des charges possible pour une telle fourniture serait un essai d'éprouvette.

Mais, la prise n'étant terminée qu'au bout d'un mois,

un tel procédé est long et presque impossible à réaliser pratiquement. Il y a là un problème pratique que nous n'avons pas la compétence de résoudre ; nous croyons que l'origine du gisement et la méthode de traitement de la magnésite, qui doit être différente suivant chaque gisement, est la cause la plus importante, sinon la seule, des difficultés de fabrication.

C) *Matières de remplissage.*

Nous avons introduit dans ces ciments différentes matières de remplissage.

Un des produits le plus employé dans la pratique est la sciure de bois. On en met toujours une proportion importante dans les parquets sans joints.

Nos essais ont été faits avec de la « sciure ordinaire », livrée par la Société Parisienne des Sciures, qui correspondait à l'analyse suivante :

Humidité	11 » %
Matières cireuses	8,95 %
Matières pectiques	21,95 %
Cendres	0,6 %
Cellulose	58,1 %

Toute cette sciure passe au travers d'un tamis contenant 64 trous au cm². Un tamis de 240 trous au cm² la divise en deux parties : deux volumes de sciure grosse, dont le diamètre des grains supposés sphériques est compris entre 0,064 cm. et 0,125 cm., pour trois volumes de sciure fine dont le diamètre est inférieur à 0,064 cm.

La densité apparente a été prise au moyen de l'appareil officiel. La moyenne de six expériences a donné pour densité apparente 0,22.

Cette sciure perd 5 % de son poids à être exposée à l'atmosphère du laboratoire sans changer notablement de volume. Cette perte est atteinte au bout de huit jours.

Placée dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau,

elle met trois semaines à atteindre son maximum d'augmentation de poids (7,5 %). Elle subit une dilatation assez considérable.

A 70°, cette sciure atteint sa perte maximum de poids, 10 %, au bout de huit jours. Cette perte de poids est accompagnée d'une diminution notable de volume.

L'introduction de sciure diminue considérablement le retrait, ce qui est capital, car un retrait trop fort peut provoquer des fentes qui rendent le parquet inutilisable. De plus, la sciure diminue la conductibilité et rend le parquet plus chaud au toucher. Par contre, elle diminue la dureté, ce qui n'a pas une grosse importance pour cet usage.

Aussi la sciure est-elle la matière de remplissage que nous avons le plus soigneusement étudiée.

Le talc est également une matière de remplissage très employée. Il donne des ciments imitant un peu la céramique, qui sont agréables à l'œil, peuvent être polis, et dont le retrait est diminué d'une quantité très appréciable, mais ces ciments sont denses et conducteurs, c'est-à-dire froids au toucher.

Nous avons étudié aussi des ciments dans lesquels on introduisait des quantités importantes de carbonate de magnésium pour élucider l'influence de ce produit sur la prise des ciments.

Enfin, on a préconisé dans quelques brevets l'addition de sulfate ferreux plus ou moins acide et nous avons fait quelques éprouvettes par cette méthode. Les résultats ont été très mauvais. Aussitôt la prise terminée, le ciment était agréable à la vue. Mais, au bout de quinze jours environ, des fentes apparaissaient qui se multipliaient et au bout de quelques mois le ciment s'effritait de lui-même et était devenu inutilisable.

Un problème se posait pour l'introduction des matières de remplissage. Devait-on calculer les proportions de ces matières de remplissage et de magnésie en poids ou en volumes ? Dans la pratique courante, la mesure de volumes

est plus commode. Mais elle n'est pas précise, car la densité apparente de ces produits varie avec la manière dont ils sont tassés dans la mesure.

Aussi, dans nos expériences, avons-nous mesuré une fois pour toutes la densité apparente de la magnésie, de la sciure, du talc, puis nous avons pesé ces produits. Ainsi nous avons employé les deux méthodes et nous avons mis souvent sur nos courbes une double abscisse : poids % et volume %.

D) *Mode opératoire.*

Après avoir pesé les produits solides, on les mettait dans un malaxeur mécanique qui était une réduction des appareils qui servent à pétrir le pain.

D'autre part, on mettait dans une éprouvette graduée un excès de volume de la solution de sulfate de magnésium avec laquelle on devait gâcher, puis on versait lentement cette solution sur les produits solides en faisant tourner le malaxeur. Il se formait d'abord des morceaux, puis brusquement, *pour un volume de solution bien déterminé*, la pâte devenait homogène et prenait la consistance d'une crème épaisse. On notait le volume de solution versée et l'on continuait à tourner le malaxeur dix minutes exactement.

Puis on remplissait les moules légèrement huilés, en faisant bien attention d'éviter les bulles d'air. Les moules contenant les éprouvettes étaient conservés, soit à l'air libre, soit dans des armoires à degré hygrométrique constant, soit quelquefois dans une atmosphère spéciale, atmosphère sèche, atmosphère privée d'anhydride carbonique, atmosphère riche en anhydride carbonique ; puis, quand la prise était terminée, les éprouvettes étaient démoulées et conservées dans les mêmes conditions.

III Volume de solution nécessaire au gâchage

Le tableau ci-dessous donne la composition d'un certain nombre d'éprouvettes. Pour permettre la comparaison, les nombres de ce tableau sont tous rapportés à 100 grammes de produits solides avant le gâchage.

Dans les cas où il y a des matières de remplissage, les proportions en volumes sont difficiles à exprimer, car le volume du mélange est différent de la somme des volumes des composants. Bien que cette expression soit impropre, par analogie avec ce qui est dit industriellement, nous avons dit qu'un ciment contenait 20 % de sciure en volumes quand on avait employé 20 volumes de sciure pour 80 de magnésie, *avant le mélange*.

Enfin, nous avons calculé dans le cas des ciments en pâte pure et des ciments à la sciure le rapport $\text{MgO} / \text{SO}^4\text{Mg}$.

CIMENTS EN PÂTE PURE

N°	Poids de Magnésie	Concentration de la solution	Volume de solution	$\frac{\text{MgO}}{\text{SO}^4\text{Mg}}$
1	100 g.	50 g./l.	50 » cc.	240
2	100 g.	100 g./l.	49 » cc.	120
3	100 g.	200 g./l.	48 » cc.	60
4	100 g.	300 g./l.	47 » cc.	40
5	100 g.	400 g./l.	46 » cc.	30
6	100 g.	500 g./l.	45,5 cc.	24
7	100 g.	600 g./l.	45,5 cc.	20
8	100 g.	700 g./l.	45 » cc.	16

CIMENTS A LA SCIURE

N ^o	Poids de MgO %	Poids de sciure %	Sciure % en volumes	Concentra- tion solution	Volume de solution	MgO — — — SO ⁴ Mg
9	96,94	3,06	10 %	600 g./l.	53,8 cc.	18,3
10	93,37	6,63	20 %	—	55,3 cc.	16,2
11	89,17	10,83	30 %	—	58,8 cc.	15,4
12	84,11	15,89	40 %	—	62,9 cc.	13,5
13	77,92	22,08	50 %	—	77 » cc.	10,3
14	70,17	29,83	60 %	—	95,7 cc.	7,4
15	46,87	53,13	80 %	—	144,4 cc.	3,3
16	93,37	6,63	20 %	400 g./l.	56,2 cc.	25,0
17	84,11	15,89	40 %	—	64,1 cc.	19,8
18	70,17	29,83	60 %	—	101,6 cc.	10,3
19	93,37	6,63	20 %	200 g./l.	58,3 cc.	49,7
20	84,11	15,89	40 %	—	67,2 cc.	37,2
21	70,17	29,83	60 %	—	105 » cc.	20,0

CIMENTS AU TALC

N ^o	Poids de MgO %	Poids de talc %	Volume de talc %	Concentration de la solution	Volume de solution
22	83,44	16,56	20 %	600 g./l.	51,41
23	65,06	34,04	40 %	—	55,4
24	45,63	54,37	60 %	—	61,8
25	23,96	76,04	80 %	—	66,1

CIMENTS AU CARBONATE DE MAGNESIUM

N	Poids de MgO %	Poids de CO ³ Mg %	Volume de CO ³ Mg %	Concentration de la solution	Volume de solution
26	96,8	3,2	20 %	600 g./l.	59,0
27	92,1	7,9	40 %	—	68,2
28	81,6	18,4	60 %	—	94,0
29	62,5	37,5	80 %	—	148,4
30	0	100	100 %	—	300,0

Le volume de solution nécessaire au gâchage d'un ciment est bien déterminé, car il y a un changement brusque dans l'aspect de la pâte lorsque ce volume est atteint : il suffit de quelques cc. de solution pour transformer un mélange épais et non homogène en une belle pâte lisse. Cependant, les nombres donnés sur le tableau ne sont qu'indicatifs car ce volume varie légèrement avec les différentes sortes de magnésie. Dans nos expériences, avec quatre sortes de magnésie, les différences n'ont jamais dépassé 15 %. Mais une même série d'expériences a toujours été faite tout entière avec une même livraison de magnésie. Par conséquent, les résultats donnés sont comparables entre eux.

a) Influence de la concentration de la solution.

Une première étude était nécessaire : en pâte pure, le même volume de solution était-il nécessaire au gâchage avec des solutions de sulfate de magnésium de concentrations différentes. Les résultats obtenus avec les ciments n° 1 à 8 montrent qu'en pâte pure, la proportion de liquide nécessaire au gâchage diminue légèrement quand la concentration de la solution augmente.

Cette influence de la concentration subsiste en présence de matières de remplissage. Dans le cas de la sciure, par exemple, les trois échantillons n° 10, 16 et 19 contiennent les mêmes proportions de solides et ont été gâchés avec des solutions contenant 600, 400, 200 g./litre d'heptahydrate. Les

volumes de solution nécessaires au gâchage ont été respectivement 55,3 cc., 56,2 cc. et 58,3 cc.

Il en est de même dans les échantillons 12, 17 et 20 ou encore 14, 18 et 21 qui donnent des résultats tout à fait concordants avec les résultats précédents.

b) *Influence de la proportion de matière de remplissage.*

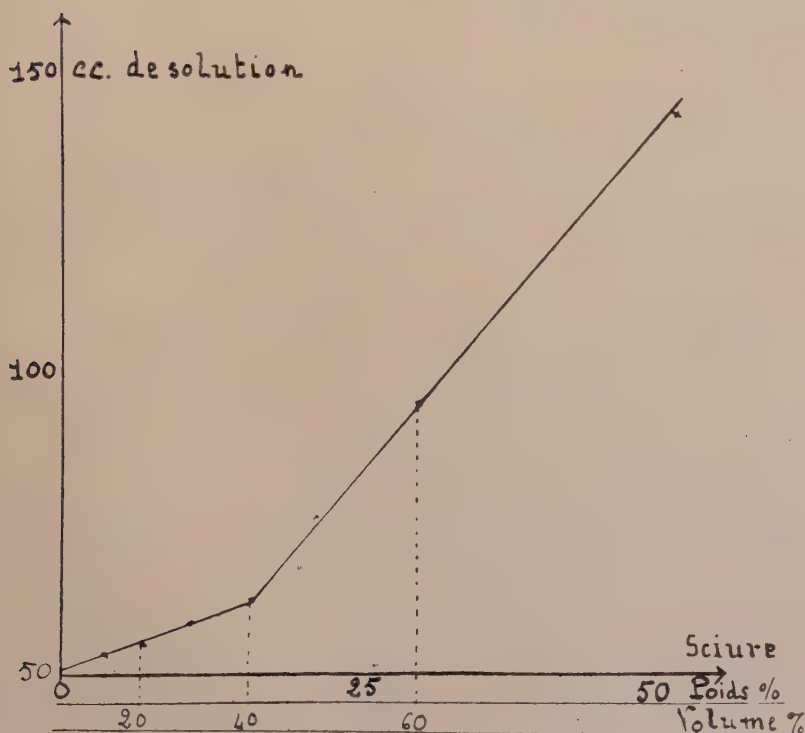
Sciure

Nous avons porté sur la courbe XXI les résultats obtenus pour les ciments n° 9 à 15 pour lesquels la concentration de la solution reste constante.

En abscisses, nous avons porté le poids de sciure pour 100 grammes de mélange ; sur une double abscisse le volume de sciure correspondant. En ordonnées, le nombre de cc. de solution nécessaire au gâchage de 100 grammes de mélange.

COURBE XXI

*Volume de solution nécessaire au gâchage des ciments
à la sciure*



On voit que ces points s'alignent sur deux droites *qui se coupent en un point correspondant à 16 % de sciure en poids, ou à 40 % de sciure en volumes.*

Il semble que sur la branche OA le rôle principal de la solution soit de se combiner à la magnésie pour faire prendre le ciment, tandis qu'à partir du point A elle serve surtout à imprégner l'excès de sciure, avant de se combiner à la magnésie.

C'est ce qui explique les efflorescences de SO^4Mg , $7 \text{ H}^2\text{O}$, qui se forment sur ces derniers ciments lorsqu'ils ont terminé leur prise, tandis que les ciments correspondant à la branche de courbe OA n'en ont pas ou fort peu.

La proportion maximum de sciure à employer paraît donc être deux volumes de sciure pour trois de magnésie, si l'on veut éviter les efflorescences de sulfate.

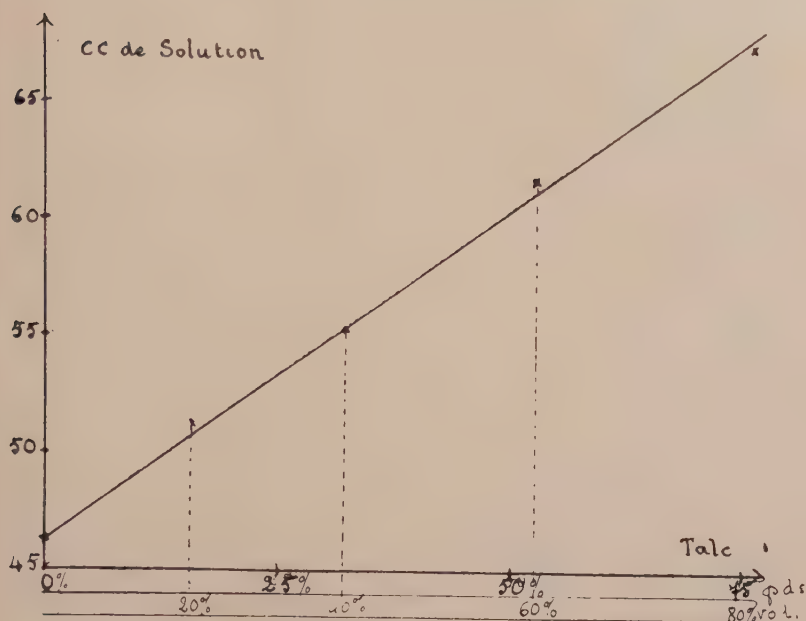
L'étude des ciments n° 9 à 21 nous a montré que cette proportion maximum est indépendante de la concentration de la solution de sulfate, c'est-à-dire que, quelle que soit la concentration de la solution, l'abscisse du point A reste constante.

Talc

La courbe XXII est relative aux échantillons n° 22, 23, 24 et 25. Nous avons porté en abscisses le poids de talc introduit dans 100 grammes de mélange et en ordonnées le volume de solution nécessaire pour gâcher ces 100 grammes de mélange.

COURBE XXII

*Volume de solution nécessaire au gâchage des ciments
au talc*



La courbe obtenue est une droite : par conséquent le volume de solution nécessaire au gâchage des ciments au talc est proportionnel, à une constante près, au poids de talc contenu dans 100 grammes du mélange solide.

Carbonate de magnésium

La courbe relative aux ciments n° 26 à 36 est encore une droite. Elle ne présente pas de points anguleux comme la courbe qui correspond aux ciments à la sciure. Par conséquent l'étude de la proportion de la solution de gâchage ne suffit pas à prévoir quelle est la proportion maximum de carbonate de magnésium à introduire. Mais l'étude des propriétés mécaniques nous donnera d'autres renseignements.

IV — Temps de prise

Pour chaque échantillon, le temps de prise du ciment était mesuré au moyen de l'aiguille de Vicat. Mais les résultats obtenus ne sont pas très comparables entre eux. Le temps de prise dépend en effet de plusieurs facteurs qu'il est impossible d'éliminer dans ces expériences industrielles. La viscosité de la pâte n'est pas constante d'un échantillon à un autre ayant la même composition : elle dépend de la nature de la magnésie. L'état hygroscopique de l'air a une influence sur le temps de prise qui est plus long par temps humide. L'anhydride carbonique de l'air a également une influence sur la prise du ciment : il la favorise.

Voici pourtant quelques résultats généraux que l'on peut tirer de nos expériences :

a) En pâte pure.

Le temps de prise varie de 2 heures à 8 heures. Il est d'autant plus court que la solution est plus concentrée. Cette influence de la concentration de la solution sur le temps de prise se conserve en présence de matières de remplissage.

b) Ciments à la sciure.

Le temps de prise augmente considérablement avec la proportion de sciure, atteignant 24 heures avec les ciments contenant 80 % de sciure en volumes.

c) Ciments au talc.

La présence de talc augmente également le temps de prise, mais beaucoup moins que la sciure. Les éprouvettes contenant 80 % de talc en volumes, mettent environ 12 heures à atteindre le début de la prise.

d) Ciments au carbonate de magnésium.

En quantité même importante, le carbonate de magnésium a une influence relativement faible sur le temps de prise, bien qu'il l'augmente légèrement. Un ciment qui, en pâte pure, met trois heures à atteindre le début de la prise,

mettra quatre heures en présence de 20 % de carbonate de magnésium (proportion bien supérieure à celle qui existe dans les magnésies du commerce) et 8 heures en présence de 80 % de carbonate.

Un ciment gâché avec du carbonate pur ne fait pas prise

CHAPITRE VII

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES CEMENTS

I — Etude du retrait

Le retrait est un problème fondamental pour toute matière qui est travaillée à l'état pâteux et qui doit devenir solide, et les différents usages des ciments magnésiens exigent que, dans ce cas, l'étude de cette propriété soit particulièrement soignée.

Lorsqu'on fait des objets moulés, il faut très peu de retrait, et si l'objet moulé comporte des détails, il faut une légère expansion pour garder la finesse des détails de la moulure.

Dans le cas des parquets sans joints, le ciment est souvent étendu sur une assise en béton ; de trop grands retraits peuvent, soit détacher le parquet de son support, soit, si l'adhérence est très grande (et nous verrons que c'est le cas), fissurer l'assise en béton et donner lieu à des responsabilités graves pour le fabricant de ciment magnésien.

Enfin, le retrait nous semble conditionner les autres qualités mécaniques comme la dureté ou la résistance à la traction. Il est donc logique de commencer par cette étude.

A) *Mode opératoire.*

Les éprouvettes avaient la forme d'un parallépipède de $10 \times 2 \times 2$ cm., dont les deux faces carrées étaient creusées d'une calotte sphérique de 1 cm. de diamètre.

Le ciment était démoulé 24 heures après le gâchage.

Dans les calottes on introduisait deux billes d'acier maintenues contre l'éprouvette au moyen d'un ressort creux qui laisse libre la surface des billes opposée à l'éprouvette. La distance entre les deux surfaces libres des billes est mesurée au 1/100 de mm. près avec un palmer spécial.

On mesurait cette distance tous les jours pendant la première semaine, puis toutes les semaines jusqu'à longueur constante.

B) Influence du degré hygrométrique de l'air.

Puisque le retrait est dû en partie au départ de l'eau, l'état hygrométrique de l'air doit influencer sur cette propriété. Aussi, est-il spécifié dans les cahiers des charges, que les éprouvettes doivent être conservées à un degré hygrométrique constant de 60 %.

Mais, dans la pratique, le parquet sans joints ne durcit pas, les premier mois, à un degré hygrométrique constant : nous avons voulu connaître l'influence de ce facteur. Nous avons laissé à l'atmosphère du laboratoire auprès d'un hygromètre des éprouvettes de ciments. Puis, nous avons placé des éprouvettes rigoureusement identiques dans une armoire contenant de l'acide sulfurique, dont le degré hygrométrique variait peu autour de 73. L'on notait chaque jour le degré hygrométrique et le retrait.

Les résultats sont portés sur deux courbes à grande échelle, avec, comme abscisses communes le temps, et comme ordonnées, l'une, *la différence* entre les deux mesures de retrait, l'autre, le degré hygrométrique.

Les ciments à la sciure sont, de beaucoup, ceux sur lesquels l'état hygrométrique de l'air a la plus grande influence. Les courbes XXIII sont relatives aux résultats obtenus sur le ciment 12.

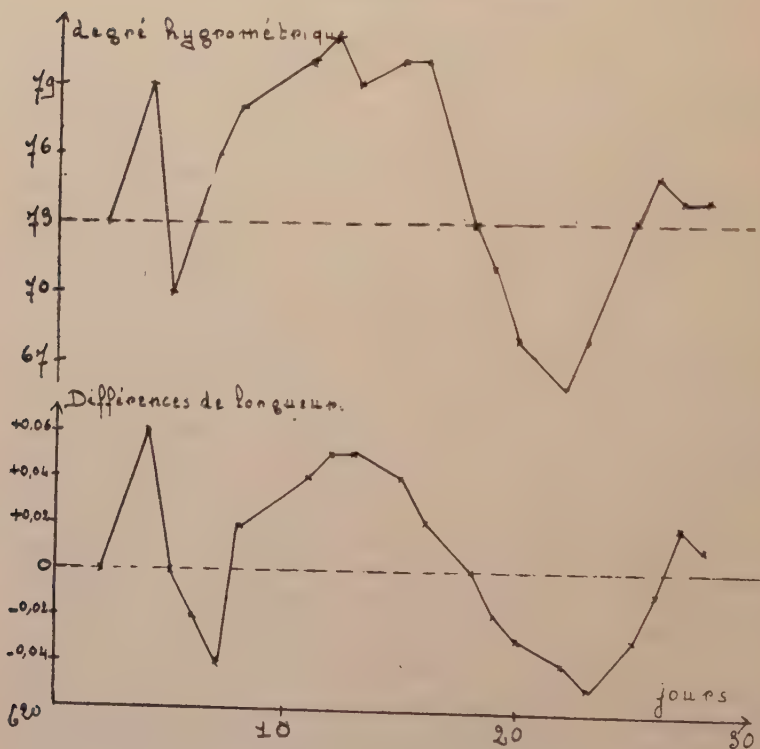
On voit que les deux courbes se ressemblent nettement, et qu'une élévation du degré hygrométrique est suivie d'un allongement du ciment ; mais cet effet n'est pas immédiat, les maximum et minimum de longueur étant décalés d'un

jour environ sur les maximum et minimum du degré hygrométrique.

Enfin, cette influence du degré hygrométrique de l'air diminue avec le temps.

COURBES XXIII

*Influence du degré hygrométrique de l'air
sur le retrait des ciments*



C) *Variation du retrait en fonction du temps.*

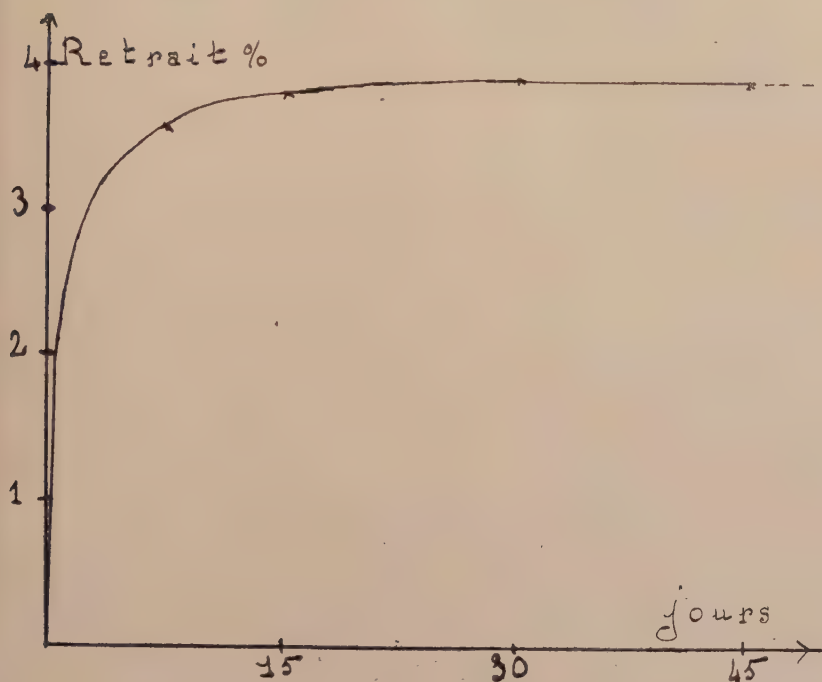
Quelle que soit la composition du ciment, la courbe qui donne la variation du retrait en fonction du temps a toujours l'allure de la courbe XXIV relative à un ciment en pâte pure.

La longueur commence par diminuer rapidement avec

le temps, puis de moins en moins vite, pour finir par demeurer stationnaire au bout d'un certain temps. Ce temps n'est pas le même pour les différents ciments.

COURBE XXIV

Variation du retrait en fonction du temps



a) *Ciments en pâte pure.*

Le temps nécessaire aux ciments en pâte pure pour arriver à leur longueur définitive augmente avec la concentration de la solution. Il est de 20 jours pour les solutions à 300 g./litre et de 35 jours pour la solution saturée.

b) *Ciments à la sciure.*

La sciure ajoutée en petites quantités (10 %) diminue le temps de prise d'un ciment à 600 grammes au litre de 28 à 14 jours. Mais l'addition d'une plus grande quantité de

sciure l'augmente à nouveau jusqu'à 33 jours pour une proportion de 60 % de sciure en volumes.

c) *Ciments au talc.*

Le talc augmente beaucoup le temps nécessaire au ciment pour atteindre sa longueur définitive. Un ciment qui met 28 jours à l'atteindre en pâte pure met 37 jours en présence de 20 % de talc, 50 jours avec 40 %, 76 jours avec 60 % et 100 jours avec 80 %. Un ciment fait avec du talc pur ne fait pas prise.

C'est ce qui explique que les ciments au talc ne présentent que rarement les défauts et les fendillements dus à une prise trop rapide.

d) *Ciments au carbonate de magnésium.*

Le carbonate de magnésium modifie peu le temps étudié jusqu'à une proportion de 40 % en volumes. Une plus grande proportion l'augmente légèrement.

D) *Variation du retrait avec la concentration.*

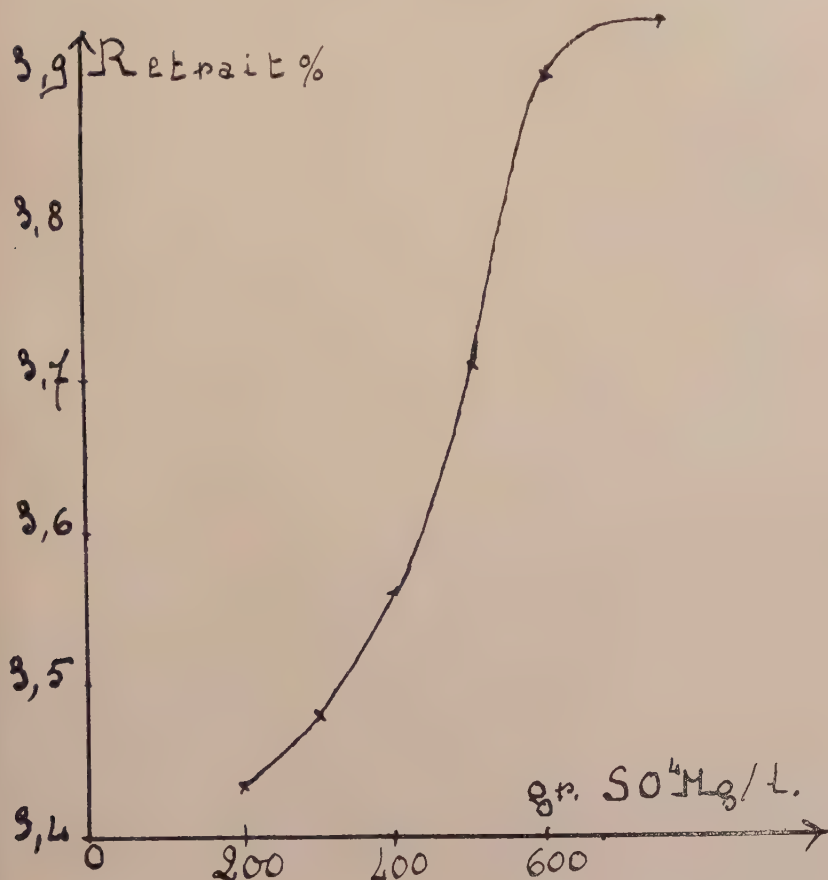
a) *Ciments en pâte pure.*

Nous avons tracé pour tous nos échantillons une courbe analogue à la courbe XXIV. Le retrait définitif nous était donné par l'ordonnée du palier final.

Pour connaître l'influence de la concentration de la solution, nous avons tracé la courbe XXV en portant en abscisses les concentrations de la solution et en ordonnées les retraits définitifs, c'est-à-dire les retraits à 40 jours.

COURBE XXV

Variation du retrait en pâte pure en fonction de la concentration de la solution



On voit que le retrait augmente quand la concentration augmente, mais pas proportionnellement.

b) Ciments à la sciure.

L'influence de la concentration de la solution de sulfate subsiste en présence de sciure pour les ciments contenant moins de 40 % de sciure en volumes. Le retrait de ces éprouvettes augmente lorsque la concentration augmente.

A partir de cette concentration qui correspond au point anguleux de la courbe XXI, c'est le contraire qui se produit : le retrait est beaucoup plus fort avec les solutions diluées. Il est probable que dans les solutions diluées l'eau s'évapore et le retrait énorme de la sciure qui sèche se superpose à celui produit par la sciure.

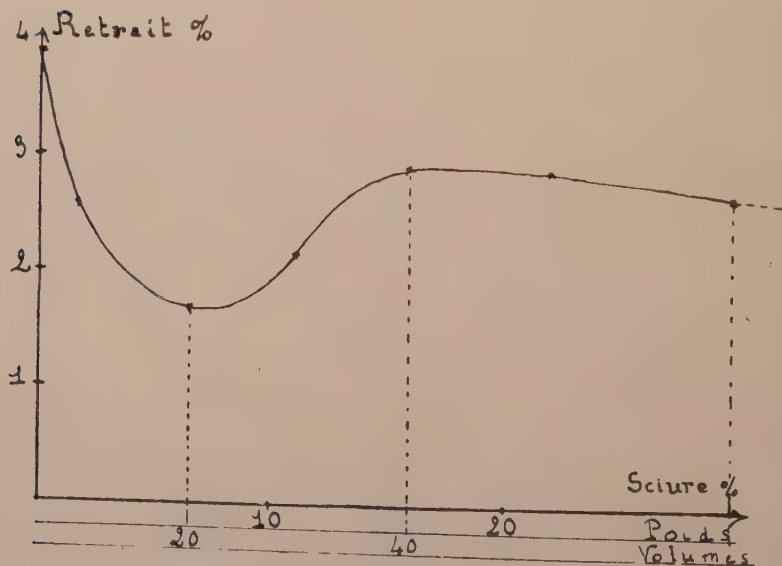
E) *Variation du retrait avec la proportion de matière de remplissage.*

a) *Ciments à la sciure.*

Pour connaître l'influence de la proportion de sciure, nous avons tracé la courbe XXVI qui porte en abscisses le poids de sciure % : une double abscisse indique la proportion en volumes correspondante. En ordonnées est porté le retrait % une fois qu'il a atteint sa valeur définitive, dans des éprouvettes faites toujours avec la même concentration de solution.

COURBE XXVI

Variation du retrait avec la proportion de sciure



On voit que l'addition d'un peu de sciure diminue beaucoup le retrait : le retrait qui atteignait 4 % en pâte pure n'est plus que de 1,73 % quand le ciment contient un volume de sciure pour quatre de magnésie, puis le retrait augmente à nouveau.

Ce phénomène s'explique : le retrait produit par la prise du ciment est amorti par l'élasticité de la sciure, quand cette dernière est en petite quantité. C'est le phénomène bien connu du « dégraissage » dans les céramiques. Pour des quantités trop grandes de sciure, le retrait dû au séchage de la sciure qui a absorbé des quantités importantes de solution s'ajoute au retrait propre du ciment.

Il est curieux de constater que ce nouveau retrait passe par un maximum correspondant à la proportion de sciure qui donne le point anguleux de la courbe XXI, relative au volume de solution nécessaire au gâchage. Il doit exister une corrélation entre ces deux phénomènes. Nous avons supposé que la sciure, à partir de cette proportion, absorbait la solution de sulfate plus rapidement que la magnésie, hypothèse confirmée par la formation d'efflorescences sur le ciment, bien que le rapport MgO/SO_4Mg dans ces ciments soit bien supérieur à 3. La quantité de sulfate de magnésium qui peut se combiner à la magnésie devenant insuffisante, il y a formation de magnésie hydratée qui diminue de retrait comme l'indique cette dernière branche de courbe.

b) *Ciments au talc.*

En présence de talc, le phénomène de retrait est beaucoup plus simple. Le talc diminue très vite et très régulièrement le retrait. Ce phénomène s'explique par le fait que le talc contenant lui-même de la magnésie basique agit de son côté comme la magnésie du sien. Les autres corps qui composent le talc jouent le rôle de matières inertes qui, au contraire de la sciure, n'ont pas de retrait propre pendant la prise et diminuent d'autant plus le retrait qu'elles sont en plus grande quantité.

c) *Ciments au carbonate de magnésium.*

L'action du carbonate de magnésium est tout à fait comparable à celle du talc. Le carbonate de magnésium diminue d'autant plus le retrait qu'il se trouve en plus grande quantité. Ce fait montre, une fois de plus, que la présence d'une petite quantité de carbonate de magnésium dans la magnésie calcinée n'est nullement à proscrire, au contraire.

L'expérience montre, d'autre part, qu'un ciment fait avec une magnésie trop fraîchement calcinée présente souvent des fentes, tandis qu'une magnésie légèrement carbonatée donne de bien meilleurs résultats.

F) *Variation du retrait sous d'autres influences.*

a) *Mode de gâchage.*

Le mode de gâchage influe sur le retrait d'une façon importante. Aussi tous les nombres donnés au cours de ce chapitre ne sont-ils qu'indicatifs car ils auraient été différents si les ciments avaient été gâchés d'une autre façon. Mais ils sont comparables entre eux car ils ont toujours été gâchés avec les mêmes instruments par la même personne et pendant un temps bien égal, mesuré au chronomètre.

Pour préciser l'influence du mode de gâchage, nous avons fait trois éprouvettes de ciment, ayant rigoureusement la même composition chimique. L'une a été gâchée par moi, à la main, avec une petite truelle.

L'autre a été gâchée au malaxeur mécanique.

La dernière, enfin, a été faite par un vigoureux ouvrier qui, armé de deux truelles de maçon, frappait énergiquement la pâte pendant le gâchage.

Les retraits ont été respectivement de 3,11 %, 2,88 % et 2,70 %. c'est-à-dire présentant une erreur relative de près de 15 % entre les deux cas extrêmes.

Ce fait s'explique facilement par l'influence, sur le re-

trait, de l'air qui reste emprisonné dans ces pâtes visqueuses. Il faut chasser l'air le plus possible, c'est-à-dire malaxer le plus longtemps possible et dans un malaxeur où la pâte est laminée entre le fond et les hélices.

b) *Grosseur de la sciure.*

Le diamètre des grains de sciure influe légèrement sur le retrait. Nous avons tamisé la sciure à travers trois tamis différents, ce qui donnait quatre grosseurs de sciure.

Le retrait est d'autant plus faible que la sciure est plus fine, mais les valeurs extrêmes du retrait ne présentaient jamais de différences excédant 5 %.

c) *Anhydride carbonique de l'air.*

Pour préciser cette influence, nous avons fait l'expérience suivante : nous avons gâché deux éprouvettes identiques contenant de la magnésie pure et de l'eau.

Une des éprouvettes a été placée sous une cloche qui avait été préalablement vidée de l'anhydride carbonique au moyen de chaux sodée. L'autre, au contraire, a fait prise sous une cloche dans laquelle passait un courant continu de CO_2 au moyen de l'appareil décrit figure 3.

La première éprouvette présentait *un retrait considérable* et avait une dureté de craie. L'autre, au contraire, avait subi *une légère expansion* et ne pouvait être rayée à l'ongle.

On voit que l'anhydride carbonique de l'air favorise la prise du ciment et en diminue le retrait, car il y a formation de carbonate de magnésium accompagnée d'une expansion.

G) *Comparaison avec les ciments au chlorure.*

Nous avons fait quelques éprouvettes de ciments au chlorure, tous les autres facteurs étant identiques à ceux des ciments ci-dessus.

D'une manière générale, le ciment au sulfate, contenant ou non des matières de remplissage, a un retrait un peu supérieur à celui du ciment au chlorure qui lui correspond.

II — Etude de la dureté

Nous avons étudié la dureté des ciments par analogie avec la dureté des métaux. Pour la plupart des usages des ciments magnésiens, la dureté n'a pas besoin d'être très grande, mais cet essai est tout de même intéressant parce qu'il peut remplacer l'épreuve de compression et qu'il exige un matériel moins encombrant et moins cher, des éprouvettes plus petites et des manipulations moins longues.

A) Définition de la dureté.

Pour mesurer la dureté par la méthode de Brinell, on enfonce une bille d'acier dans le ciment sous une pression déterminée et l'on mesure le diamètre de l'empreinte :

Soit r le rayon de l'empreinte.

et R le rayon de la bille d'acier

Par définition la dureté Brinell est donnée par la formule :

$$\Delta = \frac{P}{a}$$

P étant la pression exercée et a l'aire de la calotte sphérique enfoncée par la bille.

Comme $a = 2 \pi R h$, le calcul conduit à la formule :

$$\Delta = \frac{P}{2 \pi R (R - \sqrt{R^2 - r^2})}$$

Nous avons calculé Δ une fois pour toutes, pour la bille que nous utilisons et 8 valeurs simples de r . Nous avons porté ces valeurs sur une courbe qui donne par interpolation la valeur de Δ pour n'importe quelle valeur de r .

Précision de la mesure.

Nous mesurons r avec un oculaire micrométrique précis au 1/10 de mm.

Nous obtenons l'erreur relative en prenant la dérivée logarithmique de la valeur de Δ mise sous la forme :

$$\Delta = \frac{P}{2 \pi R h}$$

$\frac{d \Delta}{\Delta} = - \frac{dh}{h}$ et en remplaçant h et dh par leur valeur :

$$\frac{d \Delta}{\Delta} = - \frac{dh}{h}$$

$$h = R : \sqrt{R^2 - r^2} \text{ et } dh = \frac{r dr}{\sqrt{R^2 - r^2}}, \text{ il vient :}$$

$$\frac{d \Delta}{\Delta} = - \frac{r \delta r}{R \sqrt{R^2 - r^2} + r^2 - R^2}$$

Dans le cas où r est assez petit, on peut négliger r^2 devant R^2 sous le radical et l'erreur relative est donnée par la formule :

$$\frac{\delta \Delta}{\Delta} = - \frac{\delta r}{r}$$

Si la dureté est assez grande et que $r = 1$ mm. seulement : $r = 0,1$ mm. et la dureté n'est donnée qu'avec une approximation de 10 %. Mais, dans la plupart des cas r était plus grand et, par conséquent, la précision était supérieure, sans que l'on puisse compter, toutefois, sur une précision supérieure à 3 ou 4 %.

B) Mode opératoire.

La plupart des mesures ont été faites au moyen de la méthode qui vient d'être décrite. La bille avait 1 cm. de diamètre et nous avons choisi la pression de 100 kg./cm² qui donnait une empreinte facilement mesurable.

Malheureusement la lecture est très difficile sur ce ciment blanc : la limite de l'empreinte n'est pas bien nette. Aussi avons-nous employé un artifice analogue à celui qu'indiquent Le Chatelier et Bogitch (29) pour les mesures de dureté des briques.

Nous avons interposé entre la bille et le ciment une plaque de cuivre de 1/20 mm. d'épaisseur. L'empreinte était

marquée sur cette plaque et la lecture en était beaucoup plus facile.

Nous avons fait également quelques mesures sur l'appareil de Rockwell, mis aimablement à notre disposition par le laboratoire de Physique de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Dans cet appareil, on enfonce dans le corps à étudier un cône de diamant. Comme on craint que le ciment n'ait formé au contact de l'air une croûte superficielle de dureté différente du reste de la masse, on introduit cette pointe sous une petite pression de 10 kg et l'on prend pour niveau 0 la profondeur à laquelle s'est enfoncé le cône pendant cette expérience préliminaire, c'est-à-dire qu'on ramène au 0, au moyen d'une vis, le cadran qui indique la dureté.

A ce moment on ajoute une charge supplémentaire de 60, 80 ou 100 kg, suivant la dureté du corps à mesurer. La pointe s'enfonce d'une hauteur h , différence des profondeurs des deux expériences, et on lit directement sur le cadran la dureté Rockwell.

Cette méthode est beaucoup plus sensible que la précédente, mais nous n'avons pu l'employer car, nos matériaux n'étant pas assez durs, l'aiguille faisait plus d'un tour de cadran, ce qui aurait conduit, puisque nous ne pouvions modifier le cadran, à donner des duretés négatives.

De plus nos ciments n'étaient pas assez homogènes pour la précision de cette mesure et, d'une expérience à l'autre nous avions des différences de 10 % à 15 %.

Etant données ces différences d'homogénéité, la bille de Brinell, avec les approximations que nous avons faites, était suffisante pour nos matériaux et nous l'avons employée par la suite.

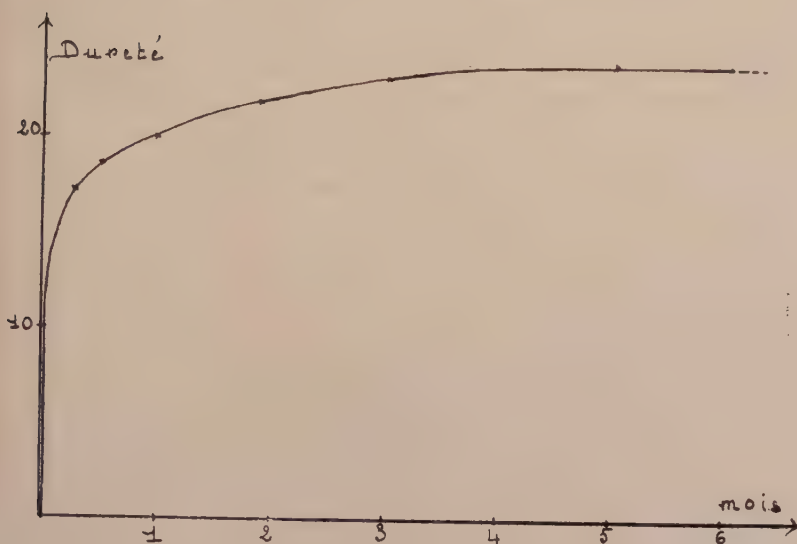
Néanmoins, une série au Rockwell nous ont bien donné des nombres qui variaient dans le même sens que les billages Brinell.

C) *Variation de la dureté en fonction du temps.*

La variation de la dureté en fonction du temps est représentée dans tous les cas par une courbe analogue à la courbe XXVII, relative à un ciment en pâte pure gâché avec une solution de sulfate de magnésium contenant 400 grammes d'heptahydrate au litre.

COURBE XXVII

Variation de la dureté en fonction du temps



a) *Ciments en pâte pure.*

La vitesse de durcissement, grande d'abord, diminue ensuite et devient nulle au bout d'un certain temps.

Ce temps nécessaire pour atteindre la dureté définitive varie avec la concentration de la solution. Il est d'autant plus long que la solution est plus concentrée. Pour la solution saturée il est de 2 mois et peut atteindre 6 mois pour les solutions très diluées.

b) *Ciments à la sciure.*

Quelle que soit la proportion de sciure ajoutée, ce temps de durcissement est toujours le même et égal au temps nécessaire en pâte pure.

La sciure avait une influence sur le retrait car elle avait un retrait propre, mais elle ne change en rien la vitesse de durcissement, ce qui montre que la sciure n'a aucune action chimique sur la prise du ciment.

c) *Ciments au talc.*

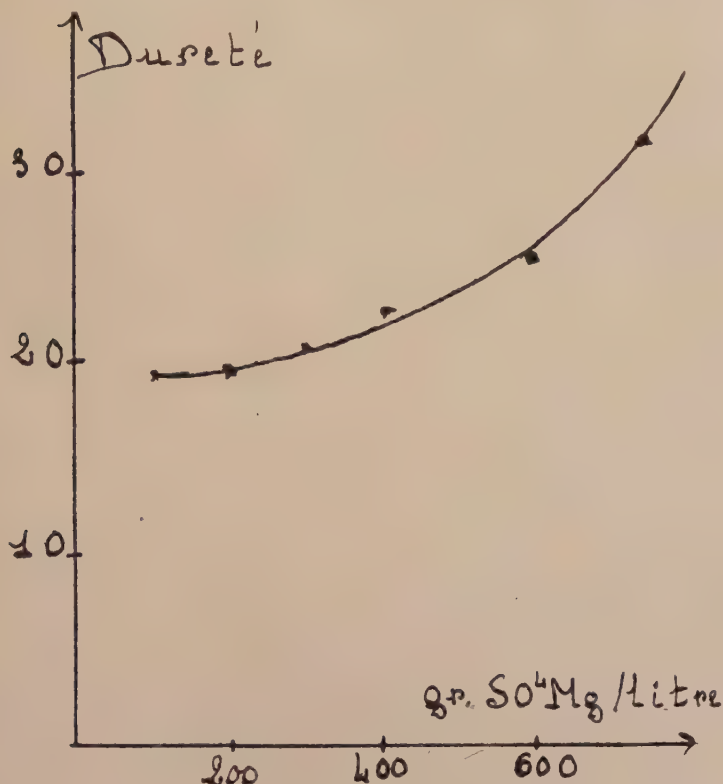
Dans le cas du talc, au contraire, l'introduction de ce produit augmente beaucoup le temps nécessaire pour atteindre la dureté définitive. Ce phénomène confirme l'hypothèse que le talc réagit au contact de la solution de sulfate de magnésium ; la formation du produit de cette réaction étant moins rapide qu'avec la magnésie pure.

D) *Variation de la dureté finale avec la concentration de la solution.*

La courbe XXVIII est relative aux ciments en pâte pure. Nous avons porté en abscisses la concentration de la solution en grammes d'heptahydrate au litre et en ordonnées la dureté, une fois qu'elle a atteint sa valeur définitive.

COURBE XXVIII

Variation de la dureté en fonction de la concentration



On voit sur cette courbe que la *dureté croît avec la concentration de la solution*, et que cette influence se fait d'autant plus sentir que cette solution est plus concentrée. Cette propriété se conserve en présence de sciure : *pour une même proportion de sciure et de magnésie, le ciment est d'autant plus dur que la solution est plus concentrée.*

E) *Variation de la dureté définitive avec la proportion de matières de remplissage.*

a) *Ciments à la sciure.*

Nous avons introduit dans des ciments gâchés avec une même solution de sulfate, de concentration égale à 600

grammes d'heptahydrate au litre, des proportions différentes de sciure. Si l'on trace la courbe qui porte en abscisses les poids de magnésie % et en ordonnées la dureté, on obtient une droite.

La dureté du ciment est donc proportionnelle, au poids de magnésie contenue dans le ciment.

b) Ciments au talc.

Si nous traçons encore la courbe qui donne la dureté finale en fonction de la proportion de magnésie en poids, nous obtenons encore une droite ; mais le coefficient angulaire de cette droite est nettement inférieur à celui de la droite obtenue dans le cas de la sciure, ce qui montre qu'un certain poids de talc diminue moins la dureté du ciment que le même poids de sciure.

Dans ce cas encore, la dureté est proportionnelle au poids de magnésie contenue dans le ciment.

a) Ciments au carbonate de magnésium.

Dans ce cas la courbe de la dureté en fonction de la proportion de magnésie n'est plus une droite ; l'addition d'un certain poids de carbonate de magnésium dans un ciment qui en contient peu diminue beaucoup plus la dureté que l'addition d'un même poids dans un ciment qui en contient déjà beaucoup.

Cependant, comme dans le cas précédent, le ciment est d'autant plus dur qu'il contient plus de magnésie.

Dans les cas des ciments en pâte pure, il y a toujours un excès de magnésie par rapport à la quantité de sulfate de magnésium que l'on met en présence. Cet excès de magnésie joue donc le rôle de matière de remplissage. En admettant que la quantité d'oxysulfate formé dans les différents ciments dépende uniquement de la concentration de la solution de sulfate, puisqu'on se trouve toujours en présence d'un excès de magnésie, pour une même concentration de sulfate, la dureté doit varier avec la matière de remplissage. Le ciment doit être plus dur avec des matières plus du-

res que la magnésie et moins dur avec des matières moins dures.

Cette hypothèse est confirmée par le fait que toutes les matières étudiées, qui sont moins dures que la magnésie, en diminuent la dureté, et cela, proportionnellement à leur poids.

Dans la pratique, on fait des meules très dures en employant comme matière de remplissage le carborundum. Dans ce cas, la dureté de cette matière dépassant de beaucoup celle du liant augmente considérablement la dureté de la meule.

F) Relation entre la dureté et le retrait.

Il est évident que le retrait doit conditionner la dureté des éprouvettes. En effet, le phénomène de la prise qui provoque le retrait est également cause du durcissement du ciment.

Nous avons voulu établir la relation qui existe entre ces deux qualités et nous avons tracé la courbe sur laquelle sont portés, en abscisses le retrait et en ordonnées la dureté. Cette courbe est relative aux ciments en pâte pure.

Les trois premiers points se placent très bien sur une droite ; le quatrième est légèrement au-dessus. Donc, tout au moins pour les solutions diluées, la dureté est proportionnelle au retrait dans les ciments en pâte pure.

Cette propriété ne peut pas se conserver en présence de sciure, puisque la sciure en séchant a un retrait propre qui varie avec la proportion de sciure employée, tandis que la dureté de la sciure est la même dans tous les cas.

Cependant, on ne devrait pas trouver une droite parfaite pour la courbe qui donne la dureté en fonction de la proportion de magnésie. Pratiquement, les variations dues au retrait sont de 3 à 4 %, tandis que la précision de nos mesures de dureté est de l'ordre de 5 à 10 %. Par conséquent, bien que cette influence existe, nous ne pouvons pas la déceler.

Dans le cas du talc, les variations du retrait et de la dureté en fonction de la proportion de talc étant toutes deux représentées par des droites, il est évident que, dans ce cas encore, la courbe de représentation de la dureté en fonction du retrait doit également être une droite.

G) *Comparaison avec les ciments au chlorure.*

Les ciments gâchés au sulfate de magnésium ont une supériorité marquée sur les ciments au chlorure au point de vue de la dureté. Les ciments en pâte pure, gâchés avec du chlorure, sont cassants, friables et ne peuvent être billés, tandis que ceux au sulfate sont très durs.

En présence de sciure, la dureté des ciments au sulfate est toujours supérieure à la dureté des ciments au chlorure.

III — Etude de la résistance à la traction

Cette étude est moins utile dans la pratique que celle des qualités mécaniques précédentes. Cependant, elle est nécessaire car les ciments magnésiens peuvent servir à faire des meules.

Nous l'avons étudiée pour compléter et contrôler les résultats des autres essais mécaniques.

a) *Mode opératoire.*

Aussitôt gâchée, la pâte était placée dans le moule en 8. Une fois la prise terminée, on obtenait des éprouvettes présentant dans leur partie la plus étroite une section de 5 cm² exactement.

La résistance à la traction était alors mesurée au moyen de la presse de Malicet et Blin qui indique en kg./cm² la pression nécessaire pour provoquer la rupture de l'éprouvette.

D'une manière générale, cette étude s'est révélée beaucoup plus difficile que les précédentes. Les résultats se reproduisent moins bien d'une expérience à l'autre. Il suffit de

bulles d'air invisibles, ou de retraits trop rapides en certains points, créant de petites fissures, pour que la résistance à la traction d'une éprouvette soit beaucoup plus faible que celle d'une autre éprouvette analogue. Aussi les essais étaient-ils faits en triple exemplaire et beaucoup de résultats aberrants rejetés.

b) *Ciments en pâte pure.*

C'est dans ce cas particulier que les résultats ont été les plus mauvais ; ce phénomène était dû sans doute au retrait considérable du début de la prise, quand le ciment est encore dans son moule. Il se produit alors dans la masse des fissures très fines, plus ou moins nombreuses dans la partie étranglée de l'éprouvette, la seule qui compte pour le nombre mesuré à la rupture.

En pratique, nous avons dû éliminer près de la moitié de nos résultats, aussi nous bornerons-nous à relater les résultats généraux qui semblent quand même ressortir de ces essais.

La résistance à la traction augmente avec le temps jusqu'à un maximum qui est atteint au bout du même temps que le maximum de la dureté.

La résistance à la traction est plus faible pour un ciment dont la prise s'est effectuée en atmosphère humide que pour le même ciment conservé en atmosphère ordinaire.

La résistance à la traction augmente avec la concentration de la solution et cette propriété se conserve en présence des différentes matières de remplissage.

c) *Ciments à la sciure.*

Nous avons supposé dans le cas des ciments en pâte pure que l'irrégularité des résultats était due au retrait important pendant la prise de ces ciments. Cette hypothèse nous faisait prévoir que la présence de sciure, en éliminant le retrait, allait favoriser la résistance à la traction.

C'est effectivement ce qui s'est produit. En éliminant quelques éprouvettes aberrantes, les résultats se sont mon-

très assez comparables à eux-mêmes pour donner un nombre moyen que nous avons reporté sur les courbes XXIX.

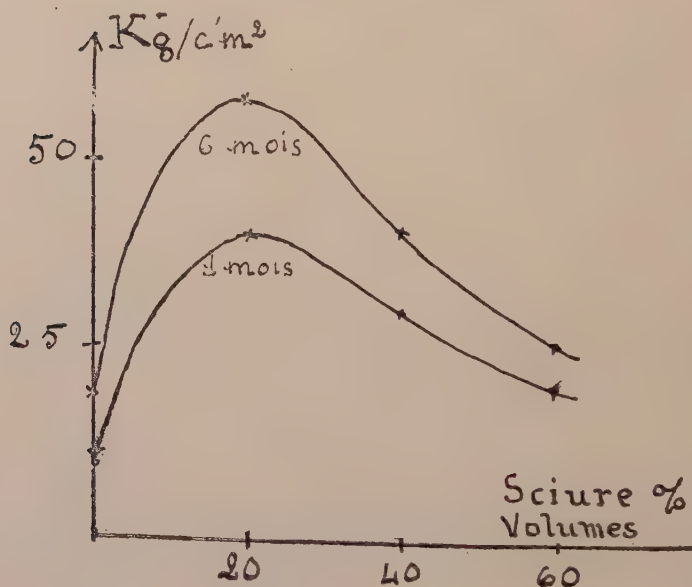
Ces courbes sont relatives à des ciments gâchés avec des solutions contenant 600 grammes d'heptahydrate de sulfate de magnésium au litre et avec des proportions variables de sciure.

Nous avons porté en abscisses les proportions de sciure en poids, et en ordonnées la résistance à la traction en kg./cm^2 .

Nous avons tracé deux courbes, l'une après un mois, c'est-à-dire avant la fin de la prise, l'autre après six mois, lorsqu'on était bien sûr que la résistance définitive était atteinte.

COURBES XXIX

Variation de la résistance à la traction en fonction de la proportion de sciure



Ces courbes montrent que les ciments présentent un maximum de résistance à la traction pour la proportion de

sciure qui correspond au minimum de retrait. C'est une confirmation du fait que le retrait conditionne plus ou moins les autres propriétés mécaniques.

d) *Ciments au talc.*

C'est dans cet essai mécanique que l'introduction de talc est la plus intéressante. Elle donne des résultats très réguliers et augmente considérablement la résistance à la traction.

La résistance définitive est atteinte après quatre mois et atteint près de 50 kg./cm² dans les meilleurs essais.

Quand on fait varier la quantité de talc, la résistance augmente d'abord très notablement avec la proportion de talc, passe par un maximum pour environ un volume de talc pour deux de magnésie, puis décroît ensuite.

L'existence de ce maximum peut s'expliquer par le fait que la résistance à la traction est fonction du retrait, et l'augmentation de cette résistance par l'adhérence du talc à l'oxysulfate.

e) *Ciments au carbonate de magnésium.*

Comme dans les autres essais mécaniques, l'action du carbonate de magnésium est tout à fait comparable à l'action du talc.

L'addition de 20 % en volumes de carbonate de magnésium fait passer la résistance à la traction de 21 kg./cm² à 37,6 kg./cm². Si l'on en introduit une plus grande quantité, la résistance diminue à nouveau.

Cette expérience confirme que la présence d'une petite quantité de carbonate dans la magnésie employée, loin d'être nuisible, améliore les qualités mécaniques du ciment.

IV — Action réciproque du ciment à l'oxysulfate et du ciment portland

L'adhérence entre ces deux ciments est un problème industriel important dont la solution exige des expériences nombreuses poursuivies longtemps.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Nous opérons avec des éprouvettes de Portland identiques, âgées de plus de deux mois et dont le dosage est le suivant : pour 1 litre de mortier, il y a 1.340 grammes de sable, 350 grammes de ciment, 279 cc. d'eau de gâchage ; le sable est du sable de Seine, passé au tamis de 2 mm. et de densité apparente 1,444.

Si l'on se borne à recouvrir de la pâte de ciment au sulfate une telle éprouvette, l'adhérence est mauvaise : le ciment magnésien, par suite de son retrait, se détache de la surface après quelques jours. Nous avons obtenu de bons résultats avec des pâtes de concentrations très variables, depuis 200 grammes jusqu'à 750 grammes d'heptahydrate au litre, en badigeonnant la surface du Portland avant le recouvrement avec la solution de sulfate de même concentration que celle qui sert à la fabrication du ciment magnésien et en augmentant légèrement dans ce dernier la proportion de liquide. Après trois ans, l'adhérence est encore parfaite ; l'examen au microscope de la surface de séparation montre qu'il y a eu pénétration du ciment magnésien dans le Portland sur une profondeur de plus d'un millimètre.

Nous avons cherché ensuite l'action que pouvaient exercer sur le Portland les solutions de sulfate et, par comparaison, les solutions de chlorure de magnésium de même concentration.

De petites éprouvettes de Portland de $3 \times 1 \times 0,5$ cm. étaient plongées dans des solutions de 100, 500 et 750 grammes au litre : tous les mois, les éprouvettes étaient séchées et pesées, les solutions remplacées par des solutions fraîches

et analysées pour leur teneur en chaux totale ; les essais ont duré quatre mois.

Nous n'avons jamais trouvé de quantités appréciables de chaux dans les solutions de sulfate. Ce résultat paraît être en contradiction avec ceux de G. Batta (30). Mais cet auteur opérait avec des ciments Portland de huit jours, pulvérisés très finement et des solutions étendues de sulfate de magnésium (moins de 20 grammes au litre). Nos éprouvettes de Portland avaient trois mois, la chaux superficielle s'était donc probablement carbonatée ; de plus, la surface de contact avec la solution de sulfate était très petite par rapport à celle des expériences de Batta. Enfin la forte teneur de la solution en ions SO_4 explique l'insolubilité du sulfate de calcium qui aurait pu se former.

Les solutions de chlorure, au contraire, se chargent de chaux d'autant plus que la solution est plus concentrée, montrant une action énergique sur le ciment.

V — Propriétés chimiques des ciments

Les essais relatés au cours de ce chapitre sont relatifs à un ciment en pâte pure, gâché avec une solution contenant 400 grammes d'heptahydrate au litre et gâché depuis trente jours. Nous avons choisi cette concentration parce que c'est celle qui correspond aux solutions les plus habituellement employées pour les ciments à l'oxychlorure bon marché.

A) *Attaque par l'eau.*

Un cube de ciment de 2 cm. d'arête, mis dans l'eau froide pendant un mois, se recouvre d'une couche superficielle de 1 mm. d'épaisseur environ, nettement différente du reste du produit comme couleur et comme aspect cristallin, qui protège le reste contre l'attaque de l'eau. La dureté est augmentée et le ciment est plus cassant que le ciment primitif. L'eau ne contient qu'une faible quantité de sulfate.

L'eau bouillante produit le même effet, mais la couche

superficielle est un peu plus épaisse. Après plusieurs mois, le ciment ne s'est pas désagrégé.

B) *Action de la chaleur et du vide sec.*

Le ciment étudié laissé jusqu'à poids constant, soit dans l'étuve à 100°, soit dans le vide sec, arrive au même poids constant lorsqu'il a perdu 6,6 % de son poids. Nous savons déjà que dans ces conditions l'oxysulfate de magnésium SO^4Mg , 3 MgO , 11 H^2O perd trois molécules d'eau et se transforme en oxysulfate à 8 H^2O . Il est probable que c'est cette réaction qui provoque la perte de poids observée dans les ciments.

C) *Attaque par différents solvants organiques.*

Ce ciment a été réduit en poudre fine, passant au tamis 120. Ce ciment, âgé d'un mois, laissé dans l'un des solvants suivants : alcool absolu, alcool à 95°, alcool à 90°, acétone, pyridine, ne laisse dans le liquide filtré aucun résidu même après un mois. Séché ensuite à l'air libre, il a perdu dans l'acétone, la pyridine et l'alcool absolu le même poids de 6,6 % qu'il a été laissé dans le vide.

La perte de poids n'est que 6 % dans l'alcool à 95° et 2 % dans l'alcool à 90°. Nous en concluons que l'oxysulfate qui y est contenu perd ses trois molécules d'eau et y devient de l'oxysulfate à 8 H^2O .

Cette déshydratation serait entièrement effectuée par les solvants très avides d'eau et partiellement seulement par ceux qui en contenaient déjà.

D) *Influence des acides étendus.*

A froid, les acides chlorhydrique et sulfurique décinormaux attaquent fort peu les ciments. Comme on est en présence d'un excès de magnésie qui remplit le rôle de matière de remplissage, l'acide dissout le poids de magnésie très minime nécessaire à le neutraliser. Puis, son action s'arrête : un cube de ciment n'est nullement désagrégé par cette attaque.

E) *Action de l'eau sucrée.*

Un sirop concentré contenant des poids égaux de sucre et d'eau attaque le ciment en poudre en dissolvant uniquement de la magnésie. Mais cette attaque est très lente si le ciment est en cube non pulvérisé.

F) *Action de l'huile d'olive.*

On sait que le ciment Portland est rapidement désagrégé par l'huile d'olive, ce qui interdit son emploi pour la conservation de ce liquide. Nous avons cherché s'il en était de même pour les ciments à l'oxysulfate.

Différentes éprouvettes de ciments, soit en pâte pure, soit à la sciure, au talc ou au carbonate de magnésium, ont été laissées dans l'huile d'olive pendant neuf mois. Aucune de ces éprouvettes ne présentait de fissures ni de traces de désagrégation. Certaines même avaient acquis un beau poli qu'elles ne possédaient pas auparavant.

G) *Influence de ces différents réactifs sur la dureté.*

D'une manière générale, le séjour du ciment dans l'eau, les acides étendus, l'huile, en augmente la dureté, mais le ciment devenu très cassant est difficile à biller.

CONCLUSION

Nous avons préparé différentes éprouvettes de ciments magnésiens en faisant varier systématiquement, l'un après l'autre, les différents facteurs qui peuvent influencer dans la pratique sur la prise du ciment.

Les ciments en pâte pure présentent un intérêt purement théorique : ils sont inutilisables dans la pratique à cause de leur retrait considérable, qui atteint dans certains cas près de 4 %. Le retrait, la dureté et la résistance à la traction augmentent avec la concentration de la solution et ces propriétés se conservent en présence de matières de remplissage lorsqu'on ne fait varier que la concentration de la solution, tous les autres facteurs restant égaux par ailleurs.

L'introduction de sciure dans les ciments magnésiens a une bonne influence sur le retrait. L'addition d'un peu de sciure diminue le retrait qui passe par un minimum pour 20 % de sciure en volumes (pour une solution à 600 g./litre ce minimum égale 1,73 %) et augmente à nouveau.

La sciure diminue la dureté, mais cette qualité n'a pas grande importance étant donné l'utilisation de ces produits.

L'addition de sciure augmente la résistance à la traction qui passe par un maximum pour la proportion de sciure qui correspond au minimum de retrait.

Enfin, les ciments à la sciure sont faciles à polir, plus légers et plus chauds au toucher que les ciments en pâte pure.

Les ciments au talc sont particulièrement agréables à l'œil. Tous les essais mécaniques se reproduisent très bien et donnent d'excellents résultats. Le retrait est d'autant plus

faible que le ciment contient plus de talc. La dureté est également diminuée, mais bien moins que par la sciure. La résistance à la traction est très augmentée par la présence de talc, sans doute grâce à l'adhérence du talc à l'oxysulfate.

Malheureusement, ces ciments sont lourds et froids au toucher.

Enfin, nous avons montré que la présence d'un peu de carbonate dans la magnésie, loin d'être nuisible, est très favorable aux qualités du ciment. Elle diminue le retrait, la vitesse de prise, et par conséquent le nombre de petites fissures, et augmente la résistance à la traction.

De même, la présence d'anhydride carbonique dans l'atmosphère où se fait la prise favorise cette prise en diminuant le retrait et en augmentant la dureté.

Enfin, si l'on immerge un mois des éprouvettes de ciment dans de l'eau distillée, de l'huile d'olive, des acides chlorhydrique et sulfurique décinormaux, il ne se produit qu'une attaque superficielle rapidement arrêtée. Les ciments ont gagné en dureté, mais sont devenus cassants.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SOREL. — C. R. 1867, 65, 102.
- (2) BENDER W. — Z. f. chem. 1870, 6, 644.
- (3) BENDER W. — Liebigs ann. 1871, 15, 341.
- (4) KRAUSE R. L. — Ann. Chim. et Pharm. 1872, 38, 165.
- (5) ANDRÉ G. — C. R. 1882, 94, 444.
- (6) ANDRÉ G. — Ann. Chim. Phys. 1884, 3, 79.
- (7) ROBINSON W. O. et WAGGAMANN W. H. — J. phys. Chem. 1909, 13, 673.
- (8) ROBINSON W. O. et WAGGAMANN W. H. — Bull. Soc. Chim. 1910, 8, 1363.
- (9) BURY et DAVIES. — Journ. of the Chem. Soc. 1932, p. 2008.
- (10) CHASSEVENT L. — Chim. Ind. 1933, 30, 1020.
- (11) CHASSEVENT L. — XIV^e Congrès de Chimie Industrielle.
- (12) FEITKNEIGHT W. — Helv. Chim. Acta. 1926, 9, 1018.
- (13) FEITKNEIGHT W. — Helv. Chim. Acta. 1927, 10, 140.
- (14) FEITKNEIGHT W. — Brit. Chem. Abstracts 1927, 73 B.
- (15) LUKENS. — J. Amer. Chem. Soc. 1932, 54, 2372.
- (16) DIDIER. — C. R. 1896, 122, 935.
- (17) TASSILLY E. — C. R. 1896, 125, 605.
- (18) TASSILLY E. — Ann. Chim. Phys. 1899, 17, 67.
- (19) BRILL O. — Z. Anorg. Chem. 1902, 45, 282.
- (20) Mme WALTER-LÉVY L. — C. R. 1935, 200, 1940.
- (21) Mme WALTER-LÉVY L. — C. R. 1936, 202, 1074.
- (22) Mme WALTER-LÉVY L. — C. R. 1936, 202, 1857.
- (23) JAVILLIER M. et LAVOLLAY J. — Ann. Fals. et Fraudes 1934, 27, 326.
- (24) GLOMAUD G. — J. Pharm. Chim. 1934, 19, 14.
- (25) WINKLER L. W. — Z. Analyst. Chem. 1934, 96, 241.

- (26) CANALS P. — Bull. Soc. Chim. 1918, 23, 422.
— Bull. Soc. Chim. 1919, 25, 90.
— Bull. Soc. Chim. 1919, 25, 655.
- (27) VON GLASENAPP M. — Zement, 1922, 11, 489.
- (28) LEMOINE G. — C. R. 1899, 129, p. 291.
- (29) LE CHATELIER et BOGITCH. — C. R. 1918, 166, p. 840.
- (30) Mlle DELYON M. L. — Bull. Soc. Chim. 1936, 3, 1632.
- (31) Mlle DELYON M. L. — Bull. Soc. Chim. 1936, 3, 1841.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
--------------------	---

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I. — Etude de la dissolution de la magnésie calcinée dans les solutions de sulfate de magnésium	21
CHAPITRE II. — Etude de la dissolution de la magnésie hydratée dans les solutions de sulfate de magnésium	52
CHAPITRE III. — Etude de la dissolution du magnésium en poudre dans les solutions de sulfate de magnésium	66
CHAPITRE IV. — Etude des propriétés de l'oxysulfate obtenu	77
CHAPITRE V. — Réaction entre les solutions de carbonate de sodium et les solutions de sulfate de magnésium	85

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE VI. — Préparation des ciments à l'oxysulfate	93
CHAPITRE VII. — Etude des propriétés mécaniques des ciments	110
CONCLUSION	137

IMPRIMERIE LES PRESSES MODERNES

(Atelier et Direction)

96, Galerie Beaujolais - Palais Royal — PARIS (1^{er})

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

Vu et approuvé :

Paris, le 10 avril 1937.

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie

de Paris,

S. CHARLÉTY.

